CHEMISCH-TECHNISCHE VORSCHRIFTEN

EIN HANDBUCH
DER SPEZIELLEN CHEMISCHEN TECHNOLOGIE
INSBESONDERE FÜR
CHEMISCHE FABRIKEN
UND VERWANDTE TECHNISCHE BETRIEBE
ENTHALTEND
VORSCHRIFTEN AUS ALLEN GEBIETEN DER
CHEMISCHEN TECHNOLOGIE MIT
UMFASSENDEN LITERATURNACHWEISEN

VON

DR. OTTO LANGE
VORSTANDSMITGLIED DER METALLYTWERKE A.-G. FÜR METALLVEREDELUNG, MÜNCHEN
DOZENT AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE, MÜNCHEN

DRITTE, ERWEITERTE UND VÖLLIG
NEUBEARBEITETE AUFLAGE

III. BAND:
HARZE, ÖLE, FETTE

SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH
1923

CHEMISCH-TECHNISCHE VORSCHRIFTEN

EIN HANDBUCH
DER SPEZIELLEN CHEMISCHEN TECHNOLOGIE
INSBESONDERE FÜR
CHEMISCHE FABRIKEN
UND VERWANDTE TECHNISCHE BETRIEBE
ENTHALTEND
VORSCHRIFTEN AUS ALLEN GEBIETEN DER
CHEMISCHEN TECHNOLOGIE MIT
UMFASSENDEN LITERATURNACHWEISEN

VON

DR. OTTO LANGE

VORSTANDSMITGLIED DER METALLYTWERKE A.-G. FÜR METALLVEREDELUNG, MÜNCHEN
DOZENT AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE, MÜNCHEN

DRITTE, ERWEITERTE UND VÖLLIG
NEUBEARBEITETE AUFLAGE

III. BAND:
HARZE, ÖLE, FETTE

SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH
1923

Ursprünglich erschienen bei Verlag Von Otto Spamer 1923
Softcover reprint of the hardcover 3rd edition 1923

ISBN 978-3-662-31453-1 ISBN 978-3-662-31660-3 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-31660-3

Druck
der Spamerschen

III. Band.

Harze, Öle, Fette.

Den Inhalt des ersten Bandes bildeten die metallischen und zum Teil auch die metalloiden Elemente und ihre Verbindungen, die Mineralsubstanzen, denen sie entstammen, und die Beschreibung der Industrien, die sich mit der Gewinnung und Verwertung der Metalle und Minerale befassen. Der zweite Band umfaßte in erster Linie die stickstoffreie Cellulose und die stickstoffhaltige Lederfaser, ferner die ähnlich zusammengesetzten Naturstoffe und die jeweils zugehörigen Ersatzprodukte.

Bildeten im ersten Bande die Mineralstoffe, im zweiten Bande vorwiegend Produkte des pflanzlichen und tierischen Lebens das Ausgangsmaterial, so sind im dritten Bande Stoffe aller drei Reiche vereinigt, vertreten durch die so wie die Cellulose aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgebauten Öle und Fette und die Kohlenwasserstoffe von Art des Kautschuks, Terpentinöles und Erdöles. Zwischen beiden Reihen stehen die wenig Sauerstoff enthaltenden Harze, das sind Stoffgemenge, die sich häufig vom Terpentinöl und überhaupt von den Terpenkohlenwasserstoffen ableiten und die durch ihren Alkohol-, Phenol- oder Carbonsäurecharakter gekennzeichnet sind.

Um sich ein Bild über die Wechselbeziehungen zu schaffen, die zwischen den einzelnen Stoffen bestehen, kann man von den wasserstoffreichsten Körpern, den Paraffinen ausgehend folgende Reihe aufstellen:

Erdöl (und seine Polymerisationsprodukte):	Aus tierisch-pflanzlichen Resten entstanden, noch im Ausgleich begriffen, als der wasserstoffreichste Kohlenwasserstoff z. B. mit dem Grundkörper, von der Zusammensetzung $C_{10}H_{22}$.	
Terpentinöl (Pinen)	Coniferenprodukt $C_{10}H_{16}$.	
Kautschuk (Hevea)	Euphorbiaceensekret ($C_{10}H_{16}$) mit geringem Gehalt an sauerstoffreichen Harzen.	
Guttapercha	Sapotaceensekret, Kautschuk mit 20% sauerstoffhaltiger Harze.	
Balata	Mimusopssekret, Kautschuk mit 80% sauerstoffhaltiger Harze.	
Japanlack	Rhussekret	sauerstoffhaltige Körper mit steigendem Wasserstoffgehalt.
Stocklack	Ficussekret	
Balsam, Harz	Coniferensekret	
Linolensäure Linolsäure Ölsäure	ungesättigte Fettsäuren mit 3,2 und 1 Doppelbindung	
Stearinsäure Palmitinsäure ⋮ Caprinsäure ⋮ Essigsäure Kohlensäure	gesättigte Fettsäuren mit steigendem Sauerstoffgehalt.	

Diesem chemischen Zusammenhang der Naturprodukte entspricht auch ihre technische Verwendbarkeit auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften und mancher Beziehung, die sich in der Verwandtschaft der jene Stoffe verarbeitenden Industrien kundgibt. In dieser Hinsicht erscheint es zweckmäßig auch wegen der zahlreichen Übergänge, die sich ergeben, Kautschuk, Harze und Lacke (Farbschichten, Anstriche, Tinten) vereint abzuhandeln und an diesen Abschnitt das Erdöl anzuschließen, dessen Produkte ebenso wie die bituminösen Stoffe (Erdwachs, Asphalt, auch Teer und Pech) durch die Schmiermittel und Kerzenindustrie mit den eigentlichen Fetten und Ölen und den sie verarbeitenden Industrien in Verbindung stehen. Im Anschluß an die der Seifenindustrie nahestehenden Abschnitte: Riechstoffe und Kosmetik folgen dann jene über Desinfektion (Sterilisation, Konservierung und Vertilgung, Wasser und Abwasser) die den Übergang zum vierten Bande und zu dessen ersten Abschnitt: Düngemittel bilden.

Inhaltsübersicht.

Inhalt.

Harze, Öle, Fette.

Kautschuk.

Allgemeines, Synthese, Gewinnung.

Kautschukverarbeitung.

Vulkanisation.

Spezialschmiermittel.

Fette, Öle, Wachse.

Fett-(Wachs-)gewinnung und -verarbeitung.

Allgemeiner Teil. — Fettquellen.

Tierfette und -öle.

Wachsarten und ihre Verarbeitung.

Seife.

Allgemeiner Teil.

Spezieller Teil. — Kernseifen.

Leim- und Schmierseifen, flüssige und Pulverseifen.

Füllende und wirksame Seifenzusätze. Saponin, Waschmittel.

Textilseifen.

Medikamentöse (desinfizierende, kosmetische) Seifen.

Riechstoffe, Kosmetik.

Wohlgerüche, Gewinnung, Verarbeitung.

Kosmetik (Hausheilmittel).

Hautpflege.

Die fettgedruckten Zahlen des Textes in eckiger Klammer sind ohne weiteren Zusatz Hinweise auf Kapitelnummern des jeweils vorliegenden Bandes, für andere Bände ist auch die Bandzahl angegeben.

Kautschuk.

Allgemeines, Synthese, Gewinnung.

Literatur und Allgemeines über Kautschuk (Guttapercha usw.).

1. Literatur; heimische Milchsaftpflanzen.

Deutschl. Kautschukindustrie 1/2 1914 E.: 22 485; A.: 105 278 dz.
Deutschl. Kautschuk (roh und rein) 1/2 1914 E.: 110 438; A.: 24 695 dz.
Deutschl. Guttapercha (roh und rein) 1/2 1914 E.: 11 239; A.: 1188 dz.
Deutschl. Balata (roh und rein) 1/2 1914 E.: 4108; A.: 1168 dz.
Deutschl. Kautschuk usw. -abfälle 1/2 1914 E.: 28 482; A.: 20 218 dz. — (Vgl. Bd. I, S. XVIII.)

Vaas, Wilhelm, Die Kautschukwarenindustrie Deutschlands. Berlin 1921. — Wolf-Czapek, K. W., Der Kautschuk, seine Gewinnung und Verarbeitung. Berlin 1912. — Hofer, R., Kautschuk und Guttapercha. Wien 1908. — Esch, Werner, Der Gummitechniker (früher Handbuch der Gummifabrikation). Hamburg 1912. — Heil, H. und W. Esch, Handbuch der Gummiwarenfabrikation. Dresden 1906. — Ditmar, R., Der Kautschuk. Eine kolloidchemische Monographie. Berlin 1912. — Die Eigenschaften des Kautschuks sind in übersichtlicher Weise beschrieben von E. Marckwald und F. Frank in der Arbeit über Herkommen und Chemie des Kautschuks. Dresden 1904. (Sonderabdruck aus der Gummizeitung.) — Hinrichsen, F. W. und K. Memmler, Der Kautschuk und seine Prüfung. Leipzig 1910. — Vgl. das analytische Werk von Ditmar, Wien und Leipzig 1909. — Hassack, Der Kautschuk und seine Industrie. Wien 1901. — Herbst, E., Die Technik des Weichkautschuks. Wien. — Gottlob, K., Technologie der Kautschukwaren. Braunschweig 1915. — Materialienkunde für den Kautschukchemiker. Ein Hand- und Nachschlagebuch. Bearbeitet von R. Marzahn. Dresden 1920.

Über Paragummikultur berichtet **A. Dominikus in Gummiztg. 1920, 371.**

Die Herstellung und Eigenschaften von reinem Kautschuk beschreiben **F. Heim** und **R. Marquis** in **Gummiztg. 30, 265.**

Über Kautschuk und Kautschukersatzstoffe siehe **A. Klages, Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1505.** — Vgl. **K. Dieterich,** Der Kautschuk usw., **Pharm. Post 1904, Nr. 19;** Chemie und Technologie des Kautschuks und der Ersatzstoffe, **Chem.-Ztg. 1916, 369.**

Die Beschreibung einer Musteranlage zur Herstellung von jährlich 500 000 lbs. Kulturkautschuk bringt mit allen Details **L. Smith in Gummiztg. 29, 457.**

Eine allgemein verständliche Beschreibung über die Anlage einer Kautschukkultur bringt **A. Dominikus in Gummiztg. 34, 944 ff.**

Über die Gewinnung, Herkunft und Aufarbeitung des Rohkautschuks, ebenso wie über den Beginn der Entwicklung der Kautschuksynthese und -analyse berichtet **S. Axelrod in Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 767.**

Über die Geschichte des Kautschuks, die Kautschuk liefernden Pflanzen, die Gewinnung des Materiales an Ort und Stelle und weitere Einzelheiten, die sich auf die Eigenschaften der Kautschukmilch und auf deren örtlich vollzogene Verfälschungen, ferner auf die Vulkanisation und die Fabrikation verschiedener Kautschukwaren (Schläuche, Bälle, Pumpenklappen, Kindersauger usw.) beziehen, siehe **A. Prinzhorn, Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 190** u. **286.**

Über die Entwicklung der Chemie und Technologie des Kautschuks von **1905—1910** siehe **G. Hübener, Chem.-Ztg. 1911, 413, 469, 486** u. **494.** Es werden besprochen: Die Natur und die Aufbewahrung des Latex, die Ursachen der freiwilligen Veränderung des Rohkautschuks, seine

Trocknung, sein Verhalten zu Quellungsmitteln, die Vorgänge bei der Vulkanisation, die Synthese des Kautschuks, seine Regenerierung aus Abfällen und die Analyse des Kautschuks, der vulkanisierten Kautschukarten und der Füllmittel.

Ein Kautschuk- und Guttaperchabericht über die Arbeiten der Jahre 1916—1918 von **G. H. Hillen** findet sich in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1919, 301 ff.**

Die seit Ausbruch des Krieges bekannt gewordenen Patente über Kautschukgewinnung, -vulkanisation, -regeneration und Kautschukersatzherstellung stellt **G. Wilhelm** in **Kunststoffe 9, 113** zusammen.

Über verschiedene Guttaperchasorten, mit besonderer Berücksichtigung der Tjipetirguttapercha, unterrichtet eine eingehende, mit zahlreichen Analysendaten gestützte Arbeit von **R. Ditmar** in **Z. f. Kolloide 10, 233.**

Über die Guttapercha, ihre Gewinnung und Verwendung in der Seekabelfabrikation berichtet **H. Thurn** in **Kunststoffe 1, 7** u. **31.**

Während des Krieges tauchten immer wieder Vorschläge auf, die heimischen Wolfsmilcharten zur Gewinnung einer kautschukähnlichen Substanz anzubauen, doch nahmen diese Ideen nie greifbare Form an, da der Milchsaft dieser Pflanzen ein völlig minderwertiges Produkt liefert. So hat z. B. der Vorschlag von **Schermesser**, aus einheimischen Euphorbiaceen Kautschuk zu gewinnen und diese Gartenwolfsmilcharten auf brachem Gelände anzubauen, nach **K. Dieterich** für die Praxis keine Bedeutung, da das Verfahren zu kostspielig und der gewonnene Kautschuk minderwertig ist. **(Pharm. Ztg. 60, 625.)**

Auch die dicke Wurzel der Atraktylis gummifera (Mittelmeerpflanze) liefert einen kautschukartigen, an der Luft gerinnenden Milchsaft.

Über die Gewinnung von Kautschuk aus Rutenlattich, der als zweijährige Pflanze im Elbtal und an der Donau heimisch ist, und auf das Trockengewicht der Pflanze berechnet etwa 19,1% eines kautschukartigen Stoffes enthalten soll, berichtet **J. Schiller** in **Kunststoffe 6, 172.**

Über den wilden Lattichgummi aus Lactuca canadensis (Amerika) oder scariola (Europa) und die Vorteile, die die Erzeugung des sehr festen und starken Kautschuks aus der Pflanze für nördliche Gegenden bringen würde, siehe **C. P. Fox, Journ. Ind. Eng. Chem. 5, 477.**

Vgl. auch den Bericht von **C. F. Otto** über das schwedische Verfahren von **Langlet** und **Erichson** zur Herstellung von Kautschuk aus heimischen Pflanzen in **Gummiztg. 30, 420.**

2. Bezeichnung, Vorkommen, Handelssorten.

Das Wort „Kautschuk" ist dem ursprünglichen Ausdruck nachgebildet, mit dem die Indianer des Amazonenstroms das ihnen längst bekannte Naturprodukt bezeichneten. Es stellt eine Umbildung des Wortes „caucho" dar, das soviel bedeutet wie fließendes Holz, und findet sich in ähnlicher Form in allen Kultursprachen: französisch caoutchouc, italienisch caucciu, spanisch caucho und cauchuc. Der Engländer benennt den Kautschuk hauptsächlich mit „india rubber", ein Ausdruck, der an die erste allgemeine Verwendung des amerikanischen Rohproduktes als Radiergummi zum Entfernen von Bleistiftstrichen erinnert. Das deutsche „Gummi" wie das französische „gomme" sind demgegenüber Universalbegriffe, die zu fortwährenden Verwechslungen mit der früheren Bezeichnung für Harze (z. B. Gummilack = Schellack) führen. Man stellte den Kautschuk als Gummielastikum dem „Gummi arabicum" gegenüber.

Unter „Guttapercha" (getah-putcha = Milchsaft aus Sumatra) versteht man den eingetrockneten Milchsaft einer indischen Pflanzenart, der Inosandra Gutta, die zur Familie der Sapotaceen gehört; im übrigen zeigt die Guttapercha chemisch und physikalisch größte Übereinstimmung mit dem Kautschuk. Unter dem Namen „Balata" ist ein der Guttapercha sehr ähnlicher Naturstoff bekannt, der von der in Holländisch- und Britisch-Guyana wachsenden Sapotaceenart, der Mimusops globosa, gewonnen wird.

Die Herkunft, Gewinnung und Behandlung der Balata, einer im nördlichen Südamerika heimischen Gummipflanze, beschreibt **M. Ohm** in **Apoth.-Ztg. 1908, 33.** Balatagummi ist in warmem Benzin und Schwefelkohlenstoff löslich, läßt sich in der Wärme beliebig formen und behält diese Form beim Erkalten, so daß das Handelsprodukt häufig in den abenteuerlichsten Tierformen auf den Markt kommt. Die Balata unterscheidet sich grundlegend von der Guttapercha durch ihre Beständigkeit an der Luft, während letztere harzig und fest wird.

Die industriell wichtigen, eigentlichen kautschukproduzierenden Pflanzen finden sich in den Tropen; in erster Linie in Zentral- und Südamerika, dann im indisch-malaischen Gebiet, in Afrika, Australien und Südasien als strauchartige Klettergewächse und mächtige Bäume. Einheimische Pflanzen, unter ihnen am ehesten noch Löwenzahn- und Wolfsmilcharten kommen als Kautschukproduzenten nicht in Frage (s. vorst. Kapitel). In großer Mehrzahl gehören die Kautschukpflanzen zur Familie der Euphorbiaceen (Hevea brasiliensis im Flußgebiet des Amazonenstroms [und Orinoco]: Parakautschuk); der Artocarpeen (castilloa elastica in Ecuador [Columbia, Nikaragua, Guatemala, Mexiko, Honduras]: Guayjaquilkautschuk); der Apocyneen (afrikanische Landolphiaarten, außerdem Ficusarten; Senegambien, Goldküste, Kongo; Indien, Borneo besonders Ficus elastica). Der aus so verschiedenen Pflanzenfamilien stammende und je nach den örtlichen Verhältnissen nach wechselnden Koaguliermethoden gewonnene Rohkautschuk ist kein einheitlicher Körper, sondern stellt ein nach Reinheit, Eigenschaften und Handelswert verschieden bewertetes Rohprodukt dar.

Diese und andere Pflanzen der verschiedensten Familien sondern beim Anschneiden ihrer Rinde einen dicklichen, weißen bis gelblichen Milchsaft ab. In dem Milchsaft der Kautschuk liefernden Pflanzen ist ein flüssiger Körper in Ölform suspendiert, der aber noch nicht den fertigen, festen Kautschuk darstellt. Erst durch die weitere Operation der Koagulation wird dieses im Saft (Latex) suspendierte dünnflüssige Öl zum elastischen festen Kautschuk polymerisiert.

Die führende Kautschuksorte entstammt dem Milchsaft der brasilianischen Heveaarten aus dem Amazonasgebiet. Sie wird in großen, runden, etwas abgeflachten Broten von 10—50 kg Gewicht als Parakautschuk auf den Markt gebracht, wobei noch zwischen Islandsware vom inselreichen Unterlauf und Upriver vom Oberlauf des Amazonenstroms unterschieden wird. Milder geräucherte Ware wird als soft cure, stärker geräucherte als hard cure bezeichnet. Rückstände aus den Arbeitsgefäßen heißen sernamby (coarse). Minderwertige Abfälle der Koagulation kommen zu Klumpen geformt (negrohead, cabeca de negro) als Negerkopf, hellere Varietäten als cameta, stark verunreinigte aus der Provinz Ceara als manicoba, flache viereckige, durch Säuren koagulierte als mattogrosso in den Handel.

Weitere süd- und zentralamerikanische Sorten aus der Heveafamilie sind der Peruvian- und Mangabeirakautschuk. Große Mannigfaltigkeit zeigen die afrikanischen und asiatischen Vorkommen, deren bekannteste, industriell wichtigste Vertreter die indischen Kautschuke (Assam, Rangoon aus Birma) sind. Patang, und Penangkautschuk stammen aus den Ficuswäldern der Halbinsel Malakka. Neben dem wildwachsenden Naturprodukt kommt seit dem gesteigerten Kautschukbedarf aller verarbeitenden Industrien der künstliche Anbau im Plantagenbetrieb zu wachsender Bedeutung. Nach anfänglichen Mißerfolgen gelang es der indischen Regierung im Jahre 1876 in ihrer Versuchsstation auf Ceylon die ersten rationellen Kautschukpflanzungen anzulegen. Unter Berücksichtigung günstiger Bodenart und Höhenlage wurden Heveaarten, Funtumia, Manikot Glaziovii und castilloa elastica angepflanzt. Der Plantagenbau des Kautschuks verbreitete sich rasch nach Australien, Sumatra, Java und Borneo. Der Wert des Plantagenkautschuks liegt in der größeren Reinheit und fortwährenden Verbesserungsmöglichkeit des erzielten Naturproduktes.

„Handelskautschuk" („Rohkautschuk") ist ein Gemisch aus chemisch reinem Kautschuk mit den Verunreinigungen aus dem Milchsaft, der bei der Koagulierung Harze, Pflanzeneiweiß, Zuckerarten, Farbstoffe, Wasser u. dgl. mitreißt. Allein der Reinkautschukgehalt des Handelsproduktes bestimmt seine Güte; der Träger der Elastizität, Wasserunlöslichkeit, Vulkanisationsfähigkeit ist lediglich der reine Kautschuk.

3. Statistik, Markt, Verwendung.

Zum Vergleich zwischen Kautschuk-Welterzeugung und Weltverbrauch diene folgende Statistik:

In Tonnen	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920
Welterzeugung. .	108 440	120 380	158 702	201 598	256 976	280 000	339 000	368 000
Weltverbrauch. .	108 440	120 380	158 702	189 782	255 675	240 000	333 000	303 000

Vom Weltverbrauch entfielen auf die einzelnen Länder:

Vereinigte Staaten	48 000	62 940	101 292	120 475	183 375	175 000		
England	18 640	18 000	15 072	26 782	25 983	20 000		
Frankreich . . .	6 500	5 000	10 770	14 000	17 000	11 000		
Italien.	2 000	4 000	6 500	9 000	9 000	7 000		
Japan	1 300	2 400	2 500	4 500	4 500	5 000		
Rußland	9 000	11 610	10 000	7 500	7 500	5 000		
Mittelmächte . .	18 500	13 400	6 000	3 000	3 000	10 000		
Übrige Länder .	4 500	3 000	6 568	4 525	5 323	7 000		

Die Ausfuhr an Parakautschuk, der etwa ein Drittel der Weltproduktion ausmacht, betrug nach **H. Baclesse, Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, III, 441** schätzungsweise in den Jahren:

	Gesamtexport Tonnen	Europa Tonnen	Amerika Tonnen
1910	38 039	22 979	15 060
1911	35 859	19 758	16 101
1912	43 362	22 008	21 354
1913	39 216	22 115	17 101
1914	60 000		

Von der Weltkautschukernte verbrauchten im Jahre 1914 in Tonnen bzw. Prozenten die Vereinigten Staaten 61 000 (51), England 18 000 (15), Rußland und Deutschland je 11 000 (9), Frankreich 5000 (4), Italien 4000 (3), Österreich, die Nordländer, Japan, Australien und Canada je 2000—2500, das sind 1 bzw. 2%.

Deutschlands Einfuhr an Rohkautschuk betrug 1913 (1912): 155 903 (153 338) dz; Balata 8190 (2265) dz; Guttapercha 17 023 (1942) dz; Gummiabfälle 36 391 (49 219) dz. Ausgeführt wurden in den gleichen Jahren 1913 (1912): 29 277 (36 951) dz Rohkautschuk, 1599 (1954) dz Guttapercha, 2809 (1644) dz Balata, 39 010 (42 124) dz. Abfälle.

Die deutsche Ausfuhr an Kautschukwaren betrug u. a. 1913 (1912): Weichkautschukwaren 7888 (6162) dz, Schläuche für Kraftfahrzeuge 2829 (2673), Gummischuhe 216 (222) dz, Vollgummireifen 7744 (13 756), Automobillaufdecken 27 329 (23 856), Fahrradlaufdecken 12 629 (9347), Kautschukwaren mit Gespinsten 45 674 (32 770) dz. Hartkautschukwaren 11 086 (12 238) dz. Die Produktion an Kautschuk in den früheren deutschen Schutzgebieten betrug:

	1912		1911		1910	
	1000 kg	1000 Mk.	1000 kg	1000 Mk.	1000 kg	1000 Mk.
Deutsch-Ostafrika	1203	8 391	855,9	4 781	743,7	6 194
Kamerun	2811	11 497	2707,9	11 030	1962	11 071
Togo	165	185,7	144,6	832,3	135	1 147
Deutsch-Guinea	23,8	162,8	11,4	91,2	8,6	79,4
Samoa	12,2	110,7	1,4	13,0	—	—
Insgesamt	4216	21 148	3721	16 748	2849	18 492
Ausfuhr nach Deutschland	3492	16 828	3412	13 458	2516	16 774

Unter den Marktplätzen des Kautschukhandels steht London an erster Stelle. In den an der Themse gelegenen Lagerhäusern wird der Rohkautschuk in großen, von Temperaturschwankungen nicht beeinflußten, möglichst lichtabgeschlossenen Gewölben gelagert, denen der Käufer seine Proben zur Begutachtung und Bewertung der Sorte (Wasser-, Schmutzgehalt) entnimmt. Alle 14 Tage finden öffentliche Versteigerungen statt, bei denen der Käufer die gewünschte Ware ersteigert. Weitere Handelsplätze für Kautschuk sind: Antwerpen, Liverpool, Hamburg, New York, Rotterdam, Le Havre und Bordeaux.

Die brasilianische Rohkautschukausfuhr über die Häfen von Para und Manaos betrug 1919 38 470 t, 1920 28 770 t, 1921 19 400 t; davon ging mehr als die Hälfte nach den Vereinigten Staaten, etwa je ein Drittel nach Frankreich, England und Deutschland, der Rest nach Italien, Holland, Belgien und Spanien. **(Chem.-Ztg. 1922, 440.)**

Die Kautschukeinfuhr der Vereinigten Staaten betrug in den Monaten Januar mit November 1921 (1920) 162 673 t (210 060). Die gesamten Kautschukverschiffungen aus Britisch-Malaya beliefen sich (in 100 engl. Pfund) 1921 auf 3 993 942 gegen 4 622 449 im Jahre 1920. Der sichtbare Rückgang der Rohkautschukerzeugung ist durch die Krise auf dem Rohkautschukweltmarkt zurückzuführen. Einzelheiten über die Verteilung der Rohkautschukausfuhr auf die einzelnen Länder finden sich in **Chem.-Ztg. 1922, 364.**

Die Verwendung des Kautschuks im täglichen Leben ist allbekannt. Aus einfach gewalzten Kautschukplatten werden durch Stanzen Gummifäden, Dichtungsscheiben, Flaschenstopfen, Fußbodenmatten, Gummiringe, Spielbälle, Tabakbeutel, Handschuhe für die Elektrotechnik, Gummistempel, Radiergummi, Vulkanasbest und Schwammgummi fabriziert. Großer Bedarf besteht an Gummiwalzen für die Papierfabrikation, Druckerei, Weberei, Tuchfabrikation, Wäscherei usw. Gespritzt oder gepreßt aus dem erweichten Kautschuk werden Radfahr- und Autoschläuche, Laufdecken, Gummidrähte und -hebel. In Lösung aufgetragen wird der Kautschuk bei der Herstellung von gummierten Geweben wie Gummimänteln, Betteinlagen, Luftkissen, Bespannungsstoffen für Flugzeuge, Luftballons und Lenkluftschiffe. Gummischuhe werden aus kräftigen Gewebstoffen mit Hilfe von Spezialmaschinen hergestellt.

Über mit Kautschuk belegte Straßen siehe die Notiz in **Chem.-Ztg. 1922, 255.** — Vgl. **[28].**

Nahtlose Gummiartikel entstehen durch Eintauchen einer entsprechenden Form in eine Kautschuklösung und Verdunstenlassen des Lösungsmittels. Hierher gehören Sauger, Fingerlinge, Operationshandschuhe, Präservative, Flaschenkappen usw.

Hartgummi (Ebonit, Vulkanit) dient zur Fabrikation von Kämmen, Platten, Gaumenplatten in der Zahntechnik, als Behälter für elektrische Batterien und Akkumulatoren, Hähne, Füllfederhalter, Isoliermaterial für elektrische Zwecke u. a. m.

4. Geschichte des Kautschuks und seiner Verarbeitung.

Den Völkern der alten Kulturländer scheint der Kautschuk nicht bekannt gewesen zu sein. Die ersten sicheren Zeugnisse von diesem neuen Rohstoff brachten die portugiesischen und spanischen Seefahrer einige Jahrzehnte nach der Entdeckung der neuen Welt. Im Jahre 1535 berichtet **Fernandez d'Oviedo y Valdas** über das Ballspiel der Indianer, die sich der Gummibälle bedienten. 1601 teilt **Antonio y Tordesillas** mit, daß in Mexiko Bäume wachsen, aus denen beim Anschneiden eine weiche Masse fließt, die sich beim Stehen in Gummi verwandelt. 15 Jahre später gibt uns **Torquemada** ausführlichen Bericht über den Kautschukbaum, dessen Milchsaft von den Eingeborenen gesammelt werde. Interessant ist, daß dieser Saft von den spanischen Eroberern zum Wasserdichten ihrer Mäntel verwendet wurde.

Eingehender berichteten die Forscher **Condamine** und **Bouguer** über den Kautschuk auf ihrer Expedition nach Peru und Brasilien (1735—1745). **Condamine** sandte der französischen Akademie einige Ballen des schwärzlichen amorphen Kautschuks aus der Provinz Esmeralda mit ausführlichem Bericht über die Gewinnung und Verwendung dieses Naturproduktes durch die Indianer. Angeregt durch **Condamines** Forschungen fand der in Cayenne ansässige französische Ingenieur **Fresneau** den merkwürdigen Körper auch in den Wäldern Guyanas und ließ an den Forscher genauen ausführlichen Bericht über die Kletterpflanze ergehen. In der Folgezeit wurde aus Brasilien und Guyana das neue Material reichlicher importiert. In den siebziger Jahren des 18. Jahrhunderts finden französische Chemiker die Löslichkeit des Kautschuks in Terpentinöl und Äther. Einer derselben, **Macquer,** stellte bereits 1768 auf Grund seiner Erfahrungen Kautschukröhren her, indem er einen zylindrischen Wachskern mit Kautschuklösung bis zur gewünschten Dicke bestrich und hierauf das Wachs mit kochendem Wasser ausschmolz. Einige Jahre später, 1772, zeigte der Engländer **Priestley,** daß der exotische Stoff geeignet sei, um Papier von Bleistiftstrichen zu reinigen. (Wie schon erwähnt, rührt von dieser Eigenschaft des Kautschuks seine englische Bezeichnung „Indian rubber“ her.) 1791 stellte **Grossart** Kautschukröhren dadurch her, daß er geeignete Platten um einen zylinderförmigen Stab wickelte, mit Äther befeuchtete und so die freien Plattenenden miteinander verband. Dieser primitiven „Schläuche“ mußten sich Chemiker wie Berzelius, Liebig, Wöhler bei ihren Arbeiten bedienen.

Die technische und chemische Bearbeitung des neuen Materials nahm mit dem Jahre 1818 in England raschen Aufschwung. Vor allem durch **Thomas Hancok** und **Charles Makintosh**; ersterer bearbeitete die technische Seite des Problems, preßte und schnitt den Kautschuk zu dünnen Platten, mit denen er Stoffe belegte. Er ist der Konstrukteur der Knetmaschine — „Wolf“ — und mischte erstmals Kautschuk mit Mineralstoffen. **Makintosh** führte als billigere Lösungsmittel für Kautschuk Benzin und die leichtsiedenden Fraktionen des Steinkohlendestillats ein. Im Jahre 1836 wurden weitere Verbesserungen der Knetmaschinen usw. vorgenommen.

Den durchschlagendsten Fortschritt verdanken wir dem Amerikaner **Charles Goodyear,** dem Erfinder der Vulkanisation. Durch Zufall und das Zusammentreffen einer Reihe glücklicher Umstände fand er im Jahre 1834, daß Kautschuk beim Erhitzen mit Schwefel auf 140—150° unter Beibehaltung seiner Elastizität wesentliche Verbesserung anderer Eigenschaften erfährt. Ähnliche Beobachtungen hatte zwar schon einige Jahre vorher **Lüdersdorf,** der einer Kautschuklösung 3% Schwefel zusetzte, gemacht, und nach ihm **Bensinger** und **Hayward.** Den entscheidenden, wesentlichen Schritt tat aber **Charles Goodyear** im Jahre 1842, indem er den Kautschuk bei höheren Temperaturen von 130—150° während mehrerer Stunden im Autoklaven unter Druck mit 7—15% Schwefel behandelte („vulkanisierte“). Diese ganz neuartige Behandlungsmethode des Kautschuks erregte besonders in England berechtigtes, neidvolles Interesse; es gelang 1842 dem vorerwähnten **Hancok** in dem Vulkanisationsprodukt Schwefel analytisch nachzuweisen und ein neues Verfahren auszuarbeiten, das 1843 patentiert wurde. Nachdem auch **Goodyear** 1844 sein Verfahren patentiert hatte, gelangten diese Patente bald in den Besitz der Industrie, die in kurzer Zeit einen beträchtlichen Aufschwung nahm. 1845 vulkanisierte **Keene** Kautschuk mit Schwefeldämpfen. 1851 stellte der Sohn Goodyears, **Nelson Goodyear,** durch längeres Erhitzen von Kautschuk mit größeren Schwefelmengen den Hartgummi, Ebonit, her. Ebenfalls auf Grund der Goodyearschen Versuche arbeitete der Engländer **Alexander Parkes** zwei Jahre darauf (1846) eine neue Vulkanisationsmethode ohne Zuhilfenahme von Wärme aus. Es gelang ihm mit Hilfe des gegenüber ungesättigten Verbindungen außerordentlich reaktionsfähigen Schwefelchlorürs S_2Cl_2 ohne äußere Wärmezufuhr vulkanisierte Produkte zu erhalten, die dem heißvulkanisierten Kautschuk in keiner Weise nachstanden (sog. „kalte Vulkanisation“).

Die Vulkanisation des Kautschuks war der letzte große Fortschritt, umwälzende Entdeckungen ähnlicher Art sind auf dem Gebiete seither nicht mehr gemacht worden.

Die chemische Untersuchung des Kautschuks setzte in den sechziger Jahren des 19. Jahrhunderts ein. Ihr Endergebnis war die Synthese des Naturproduktes, eine Großtat chemischer Forschung, deren praktische Auswertung jedoch noch nicht gelungen ist. Der synthetische Kautschuk wird aber auch nach Beseitigung aller noch bestehenden Schwierigkeiten in absehbarer Zeit nicht in Wettbewerb mit dem Plantagenkautschuk treten können, da dieser bei weiterer Vervollkommung der Aufbereitung vorerst wesentlich billiger sein wird als das Kunstprodukt.

Die Einfuhr der dem Kautschuk sehr ähnlichen Guttapercha erfolgte erstmals durch den Arzt **W. Montgommery** im Jahre 1843 nach England, woraus sich in der Folgezeit die englische Guttaperchaindustrie entwickelte. Etwa ein Jahrzehnt später wurde ein der Guttapercha sehr ähnlicher Körper, die „Balata“, bekannt, der, im Jahre 1857 nach Europa eingeführt, bald den wichtigsten Ersatzstoff für die Guttapercha ergab.

Kautschuksynthese.

5. Literatur, Entwicklung, Gang der Kautschuksynthese.

Ditmar, R., Die Synthese des Kautschuks. Dresden und Leipzig 1912. — Harries, C., Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten. Berlin 1919. — Geisler, V., Künstlicher Kautschuk für elektrische Isolierungszwecke. Berlin 1922.

Über den synthetischen Kautschuk siehe auch die Arbeit von **E. Stern** in **Chem.-Ztg. 37, 789.**

Zur Geschichte des synthetischen Kautschuks siehe die Ausführungen von **F. Hofmann in Zeitschr. f. angew. Chem. 1920, 77** und von **C. Harries, ebd. S. 226.**

Zusammenstellungen der Patente und wichtigsten Publikationen über synthetischen Kautschuk bringen z. B. **O. Kausch** bzw. **Löwen** und **Rassfeld** in **Kunststoffe 1912, 341 (1914, 47)** bzw. **ebd. 1911, 65** und **1912, 121;** siehe besonders die Arbeit von **C. Harries** und **F. Hoffmann** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1457.** — Vgl. von demselben Autor: Die synthetischen Kautschuke, ihr Werdegang und ihre technische Verwendung in **Chem.-Ztg. 1919, 483.**

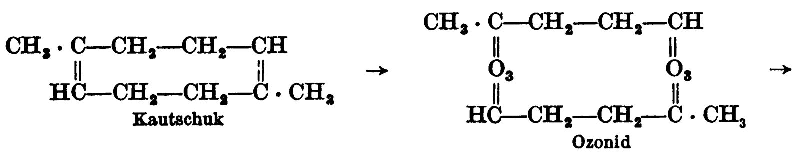
Die während des Krieges bekannt gewordenen patentierten Verfahren zur synthetischen Herstellung von Kautschuk bringt **O. Kausch** in **Kunststoffe 9, 33.**

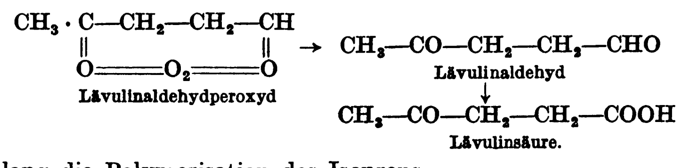
Eine kurze Zusammenfassung über die Entwicklung des künstlichen Kautschuks im Kriege brachte **Duisberg** auf der **24. Hauptvers. der Bunsen-Gesellschaft Berlin 1918.**

Bei der Destillation von Kautschuk fand im Jahre 1860 **Williams** ein flüchtiges Öl von der Molekularformel C_5H_8. Etwa 20 Jahre später gelang **Bouchardat** erstmals die Synthese des Kautschuks aus diesem niederen Kohlenwasserstoff durch Erwärmen mit verdünnten Säuren und Kochen des Produkts mit Wasser. Diese Synthese wurde 1882 von **Tilden** und **Wallach** wiederholt, die Isopren aus amerikanischem Terpentinöl herstellten. 1892 ließ sich **George** ein englisches Patent erteilen für ein Verfahren zur Herstellung von Kautschuk durch Behandlung des Isoprens mit Salzsäure.

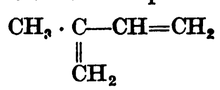
Das Molekül des Reinkautschuks ist eine hohe Polymerisationsstufe des leichten Kohlenwasserstoffes Isopren von der Formel C_5H_8 (β-Methyldivinyl, Siedepunkt 37—38° C, Dichte 0,67 bis 0,68). **Weber** schlug dafür 1903 den Namen Polypren vor. Dieses Polypren (der Kautschuk) ist weder der Molekulargröße noch der Konstitution des Moleküls nach bekannt. Unsere Erkenntnis muß sich damit begnügen den Kautschuk als Polymerisationsprodukt des Isoprens bzw. eines Terpens $C_{10}H_{16}$ (Dipenten) von der Formel $(C_{10}H_{16})_x$ anzusehen, wobei die Größe des x eine variable Unbekannte bleibt. (**Weber** setzte, fußend auf Versuchen über Vulkanisationsstufen, dieses x = 10.) Eine weitere, für die moderne Synthese grundlegende Klärung auf diesem Gebiete brachten die Arbeiten von **Harries**, der bereits 1902 Kautschuk aus Myrcen ($C_{10}H_{16}$) hergestellt hatte. **Heinemann** ließ sich 1907 ein Verfahren zur synthetischen Darstellung von Kautschuk in England und Frankreich patentieren. Die bedeutsamste praktische Förderung des Problems kam von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (englisches Patent 1910) und den Elberfelder Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. Sie erhielten 1909 ein deutsches Patent für die Herstellung von Isopren aus Formaldehyd (**Hofmann** u. **Coutelle**) und meldeten 1910 mehrere Verfahren (**Harries**) an, so die Herstellung von Kautschuk durch Erhitzen des Isoprens mit Eisessig im Druckrohr, bezw. mit Verwendung von Erythren und Aceton als Ausgangsprodukt für die Synthese.

Auf wissenschaftlich sicherem Grunde steht die Kautschuksynthese erst seit dem konstitutionsaufklärenden Untersuchungen **Harries.** Er baute mit seinen Schülern den Reinkautschuk über das Ozonid zu Lävulinsäure ab:

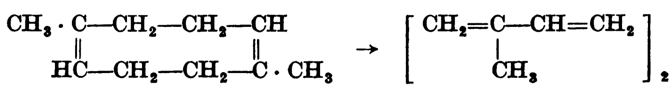




Andererseits gelang die Polymerisation des Isoprens

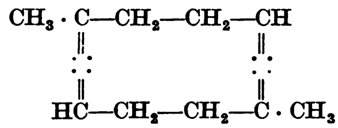


zum 1,5-Dimethylcyclooktadien

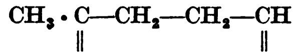


das seinerseits bei der Oxydation nur Lävulinaldehyd und weiter Lävulinsäure gibt, so daß geschlossen werden muß: Zwei oder mehrere Isoprenmoleküle treten bei der Bildung des Kautschukmoleküls unter Aufhebung je einer Doppelbindung zusammen.

Durch Verschiedenheit der Lage der Methylgruppen beim Zusammentritt der Cyclooktadienmoleküle sind stereochemisch die zahlreichen Isomerien und Verschiedenheiten der natürlichen Kautschukarten erklärbar. Neben der Achtringformel macht **Harries** noch die mögliche Annahme, daß im Kautschukmolekül ein komplizierter Kohlenstoffring vorliegen könnte:



in dem die punktierten Linien eine Anzahl Zwischengruppen der Formel



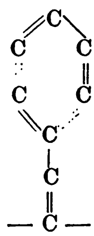
darstellen.

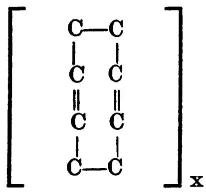
Nach **Pickles** soll dem Kautschuk keine Ringformel, sondern eine Kettenformel

$$[=C(CH_3)—CH_2—CH_2—HC=]x$$

zukommen, zu deren Begründung er u. a. die engen Beziehungen des Kautschuks zu den Terpenen, seinen leichten Übergang in Isopren und Dipenten und das Wiederauftreten der doppelten Bindungen bei der Polymerisation (eine bei chemischen Umsetzungen mit Äthylenbindungen enthaltenden Körpern allgemein eintretende Reaktion) anführt. Gegen die Picklessche Theorie spricht, daß die Vorstellung eines Moleküls mit einem einzigen Ring von 40 Kohlenstoffatomen nicht befriedigt, wie auch Polymerisation und Depolymerisation daraus schwer zu erklären sind.

Eine weitere Theorie der Struktur des Kautschukmoleküls stammt von **Lebedew**, der durch Polymerisation von Kohlenwasserstoffen mit zweifacher Äthylenbindung (:C=C—C=C:) Produkte erhielt, für die er einmal die Bildung eines Sechsringes mit drei Doppelbindungen (Formel I), das andere Mal einen Achtring mit zwei Doppelbindungen annimmt (Formel II):


(I)


(II)

Ein symmetrisch gebautes Molekül kann nur e i n Dimeres aus einem Sechsring entstehen lassen. Ein solches ist das Divinyl $CH_2=CH—CH=CH_2$ und das Diisopropenyl $CH_2=\underset{CH_3}{C}—\underset{CH_3}{C}=CH_2$ und diese geben in der Tat polymerisiert kautschukartige Substanzen.

Diese verschiedenen Ansichten über das Kautschukmolekül beziehen sich hauptsächlich auf den Parakautschuk. Neuere Arbeiten von **Harries** scheinen darauf hinzuweisen, daß neben dem Naturprodukt isomere Kautschukmoleküle synthetisch darstellbar sind, die ihre Doppelbindungen in anderer Stellung als der Naturkautschuk haben und andere Zersetzungsprodukte ergeben. Neben den „Normalkautschuken" erhielt **Harries** durch Polymerisation von Butadien, Isopren und anderen Derivaten des Butadiens mit Natriumdraht, Amalgamen usf. Kautschukarten, die viel schwerer Ozon addieren und Spaltungsprodukte noch unbekannter Natur geben.

Der Isoprenkautschuk entspricht dem Naturprodukt, andere auch aus Erythren, Piperylen, Diisopropenyl, $\alpha\alpha$-Dimethylbutadien, $\alpha\alpha$-$\delta\delta$-Tetramethylerythren und Phenylerythren synthetisierten Kautschuksorten sind die in der Natur bisher nicht gefundenen sog. „Homologenkautschuke". **Silberrad** erhielt durch Polymerisation von Acroleinmethylamin ein zähes, harzartiges Produkt, das er mit „Pyridokautschuk" bezeichnet. **Hodkinson** kondensierte Isopren mit Alkaliamiden oder Nitriden von Magnesium oder Eisen zu ähnlichen Stoffen. Im Laufe der Untersuchungen fand sich die sonderbare Tatsache, daß gegen alle Voraussicht eine Anzahl organischer Substanzen wie Eiweißstoffe, Blutserum, Stärke, Harnstoff, Glycerin u. a. die Polymerisation der Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe zu Kautschukkörpern stark anregen und katalytisch beschleunigen.

Der K a u t s c h u k s y n t h e s e stehen zusammengefaßt drei Wege offen: 1. Die Erzeugung kautschukartiger Substanzen aus Isopren, das seinerseits aus Isoamylalkohol gewonnen wird. Die Verwertbarkeit dieser Methoden ist von der Auffindung eines billigen Verfahrens zur Gewinnung jenes Alkohols abhängig. 2. Die Umwandlung von Butylalkohol, der nach der Methode von **Fernbach** durch Gärung leicht und billig zugänglich ist in Butadien. 3. Die Überführung von Aldehyd über Aldol in Butadien. **(W. H. Perkin jun.)**

6. Herstellung von Isopren, Butadien und anderen Ausgangsstoffen.

Für die praktische Synthese des Kautschuks ist wirtschaftlich vor allem die billige Herstellung seiner Grundsubstanz, des Isoprens, entscheidend. Wer von den billigsten, in hinreichender Menge vorhandenen Ausgangsmaterialien ausgeht, wird am ehesten Aussicht haben den Naturkautschuk im Welthandel den Rang streitig zu machen. Als solche Rohstoffe kommen in Betracht: Steinkohlenteer, Stärke, Terpentinöl, Acetylen und Erdöl.

Isopren $CH_2{=}\underset{CH_3}{C}{-}CH{=}CH_2$ wurde schon im Jahre 1860 von **G. Williams** als flüchtiges Öl bei der trockenen Destillation des Kautschuks erhalten; später, im Jahre 1882, fand es **Tilden** beim Durchleiten von Terpentinöldämpfen durch rotglühende Eisenröhren. Eine Verbesserung dieser geringe Ausbeute liefernden Methode brachte die von **Harries** und **Gottlob** im Jahre 1911 konstruierte „Isoprenlampe", in der die Dämpfe über eine glühende Metalldrahtspirale streichen und durch geeignete Kondensationsvorrichtung zugleich rektifiziert werden. Ein ähnliches Verfahren meldete **Heinemann** 1910 zum englischen Patent an. Jedoch stehen der beschränkte Weltvorrat und sein hoher Preis der wirtschaftlich billigen Verwendung des Terpentinöles zur Kautschuksynthese im Großbetrieb im Wege. **Staudinger** und **Klever** verwendeten durch Stickstoff oder im Vakuum verdünnte Dämpfe des gereinigten Limonens (und Dipentens) zur Synthese. Unter dem Druck von 2—3 mm erhielten sie beim Überleiten über glühende Platinspiralen eine Ausbeute von 60% fast reinen Isoprens. Bei diesen pyrogenetischen Prozessen (z. B. auch beim Durchleiten der Terpentinöldämpfe durch ein rotglühendes Kupferrohr) spaltet sich jedes Molekül Pinen in zwei Moleküle Isopren, d. h. es verdoppelt sich das Volumen, so daß die nötige Spaltungstemperatur um so niedriger sein kann, je niedriger der Druck ist. Dies ist ein bedeutender technischer Effekt, da die Menge der als Nebenprodukte auftretenden Kohlenwasserstoffe der Olefinreihe, Harze und Gase um so geringer ist, je niedriger die Temperatur während des Prozesses gehalten wird. Neben dieser Gewinnung des Isoprens treten die anderen Darstellungsweisen der Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe, von rein synthetischen Methoden abgesehen, völlig zurück.

Die schon genannten Elberfelder Chemiker **Hofmann** und **Coutelles** benützten als Ausgangsmaterial das p-Kresol. Durch Reduktion und nachfolgende Aufspaltung zu β-Methyladipinsäure erhielten sie über das β-Methyl-tetramethylendiamin bei erschöpfender Methylierung das Isopren. Mehrere Patente weisen andere Wege: erschöpfende Alkylierung quarternärer Ammoniumhydroxyde und Abbau derselben nach der Hofmannschen Methode; 2-Methyl-2-3-Dichlorbutan wird mit Anilin erhitzt; halogensubstituierte Vinylkohlenwasserstoffe werden mit Magnesium behandelt; Eintropfen von Methyl-1-cyklohexanol in ein auf 600° erhitztes Eisenrohr usw.

Mehr theoretisches Interesse haben die Versuche des Engländers **Heinemann** aus Stärke, Zucker, Sägespänen usw. Lävulinsäure darzustellen und diese über Methylthiophen zu Isopren zu verwandeln. Das Verfahren hat wegen seinem geringen Ausbeuten keinen praktischen Wert. Derselbe Forscher bearbeitete die Darstellung des Isoprens aus Acetylen, das, durch glühende Röhren geleitet, in Divinyl und mittels Methylchlorids in den Grundkohlenwasserstoff verwandelt wird.

Aus Alkohol stellte **Harries** Isopren dar in der Richtung Alkohol → Essigsäure → Aceton → tertiären Amylalkohol → Trimethyläthylen → Isopren. Aus Ketonen synthetisierten **Perkin, Matthews** und **Strango** das Isopren. Letztere erhielten es auch durch Erhitzen von Kolophonium auf sehr hohe Temperaturen; ferner aus Chlor- und Bromderivaten des Isopentans durch Behandeln mit Halogen und nachfolgende Abspaltung von Halogenwasserstoff.

Die Verfahren zur Gewinnung von Rohbutadien, Isopren und seinen Homologen aus Dipenten, ferner Erythren und anderen zur Polymerisation zu synthetischem Kautschuk geeigneten Kohlenwasserstoffen aus natürlichen Ausgangsmaterialien, z. B. Fuselöl, Rohbenzolvorlauf bzw. Ölsäure, Wollfett oder Terpentinöl, sind z. B. in den **D. R. P. 249 947, 264 245, 264 902, 265 172, 266 402, 266 403, 267 079, 267 080, 268 722, 268 099, 269 240, 274 348** usw. beschrieben. Man arbeitet etwa in der Weise, daß man das Terpen, z. B. Terpentinöl oder russisches Fichtennadelöl, durch einen eintauchenden, elektrisch im Glühen gehaltenen Silundumstab derart zur Zerlegung bringt, daß sich die gebildeten Diolefine (bei Anwendung von Dipenten das entstandene Isopren) nicht zersetzt. Man erhält, wenn man das Terpentinöl vor der Zersetzung etwa 4 Stunden im Emailautoklaven auf 250° erhitzt, nach Beendigung des dann folgenden Zerlegungsprozesses Ausbeuten bis zu 40%.

Oder man erhitzt z. B. zur Herstellung von Butadien und seinen Homologen die Dämpfe des rohen Erdöles oder seiner Destillate (Petroläther, Brennöl, Schmieröl usw.) oder seiner Rückstände (Masut) im Vakuum auf hohe Temperaturen und verwendet die von 100—200° übergehenden Teile als Terpentinölersatz, während die von minus 20—100° übergehenden Butadienkohlenwasserstoffe unmittelbar nach Zusatz geeigneter Katalysatoren auf Butadienkautschuk verarbeitet werden können. Nach Bildung der kautschukähnlichen Massen kann man dann die Äthylen- und Paraffinkohlenwasserstoffe, deren Beseitigung vorher schwierig gewesen wäre, entfernen. **(D. R. P. Anm. St. 17 282, Kl. 12 o.)**

Zur Herstellung kautschukähnlicher Stoffe behandelt man eine bis 25° abgenommene Fraktion des Benzolvorlaufes nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffes allein oder in Gegenwart von

Ammoniak mit soviel Natrium, daß seine Menge die zur Überführung der Acetylenkohlenwasserstoffe in ihre Natriumverbindungen erforderliche Menge Alkalimetalles übersteigt. Man erhält so auch aus einem Gemisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wie es bei der Destillation von Kohlenteerdestillaten entsteht, eine kautschukähnliche Substanz, wobei die übrigen Kohlenwasserstoffe entweder unverändert bleiben oder mit Natrium leicht abscheidbare Metallverbindungen ergeben. **(D. R. P. 248 178.)** Vgl. **D. R. P. 264 245**: Verfahren zur Überführung des aus natürlichen Ausgangsmaterialien stammenden Rohbutadiens in eine zur Polymerisierung geeignete Form darin bestehend, daß man nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffes das vorhandene Cyclopentadien durch Erhitzen in ein höher siedenden Polymeres überführt, die Acetylenkohlenwasserstoffe mit Hilfe der Natriumverbindungen entfernt und das Butadien fraktioniert destilliert.

7. Polymerisation bei Gegenwart indifferenter oder alkalischer Mittel. (Ultralicht.)

Das erste brauchbare technische Verfahren zur Herstellung synthetischen Kautschuks wurde von den Chemikern **Hofmann** und **Coutelles** der Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. gefunden. Der Patentanspruch **(D. R. P. 250 690)** lautet: Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk, darin bestehend, daß man synthetisches Isopren mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln auf Temperaturen unter 250° C erwärmt. Man erhitzt z. B. Isopren im Druckkessel 10—12 Stunden auf 200° oder 6 Tage auf 90—100° und erhält so eine sehr zähe, elastische, noch klebrige Masse, die beim Durchleiten von Wasserdampf bzw. bei der Wasserdampfdestillation unter vermindertem Druck, solange als das Kondensat noch Öltropfen abscheidet, eine von natürlichem Kautschuk nicht zu unterscheidende Substanz liefert. Nach dem Zusatzpatent erwärmt man zur Nachahmung der Koagulation des natürlichen Latex das Isopren in Gegenwart viscoser Flüssigkeiten und erhält so, ebenso auch aus Butadien durch Polymerisation kautschukähnliche, zähe, elastische und wenig klebrige Produkte. **(D. R. P. 254 672 und 255 129.)** Oder man erhitzt 100 Tl. Isopren und ebensoviel abgekühltes Erythren im Autoklaven 480 Stunden auf 120° und gewinnt aus der zähen, elastischen Masse mittels Wasserdampfes ein dem natürlichen Kautschuk nahestehendes Produkt. **(D. R. P. 255 679.)**

Zur Herstellung einer kautschukartigen Substanz erhitzt man verdichtetes Erythren oder seine Lösung in Benzol im Druckgefäß 100 Stunden auf 90—100° bzw. 10 Stunden auf 150°, destilliert Ausgangsmaterial und Lösungsmittel ab und erwärmt noch einige Zeit im Wasserdampf. Diese elastischen Substanzen werden allgemein aus Stoffen vom Typus

$$>\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-\underset{|}{C}=C<,$$

bei denen die freien Valenzen teils mit Wasserstoff, teils mit Alkylresten abgesättigt sind, durch Erwärmen mit oder ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln oder katalytisch wirkenden Stoffen erhalten. **(D. R. P. 235 423 und 235 686.)** Nach dem Zusatzpatent behandelt man Butadien und seine Verwandten in der Kälte oder Wärme mit sonst als indifferent geltenden Stoffen von Art der Stärke, des Eiweißes, Harnstoffes oder Glycerins. **(D. R. P. 254 548.)** Siehe auch **Zusatz D. R. P. 258 151 [10].**

Zur Gewinnung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz erhitzt man $\beta\gamma$-Dimethylbutadien für sich am Rückflußkühler 10 Tage zum Sieden oder mit der gleichen Menge Benzol gemischt 10 Stunden unter Druck auf 200°, entfernt durch Zerstäubung der farblosen viscosen Masse in einen Vakuumkessel oder durch Wasserdampfdestillation im Vakuum die Nebenprodukte und erhält den Kunstkautschuk als Rückstand. **(D. R. P. 250 335.)**

Schon im Jahre 1900 beobachtete **Kondakow** die fallweise explosionsartig erfolgende Bildung eines weissen, festen Körpers beim Stehenlassen von Dimethylbutadien. Das Produkt, das jedoch nicht identisch ist mit jenem, das man durch Wärmebehandlung des Dimethylbutadiens erhält, diente in der Folge als Ausgangsmaterial für gewisse Kautschuksynthesen.

Bei der Polymerisation des **Kondakow**schen Produktes **(Journ. f. prakt. Chem. 64, 109)** vollzieht man die Reaktion mit $\beta\gamma$-Dimethylerythren als Ausgangsmaterial unter Zusatz des fertigen Produktes und führt dann das Material durch Behandlung mit alkalischen Mitteln oder durch Vulkanisieren in Kautschuk- oder Guttaperchaersatzstoffe über. **(D. R. P. 254 371.)**

Oder man macerisiert das **Kondakow**sche Produkt während 24 Stunden mit der zehnfachen Menge 2proz. Anilin-, Ammoniak- oder Dimethylaminwassers oder auch mit entsprechend starker Natronlauge und walzt das so vorbehandelte Produkt zu einem gut haltbaren Fell. **(D. R. P. 250 920.)** Nach einer Abänderung behandelt man 1000 Tl. des $\beta\gamma$-Dimethylerythrens schon während der Polymerisation und nicht erst nachher bei höchstens 40° mit 5 Tl. Anilin und erhält nach einiger Zeit ein durch Autopolymerisation entstandenes, gut haltbares und vulkanisierbares weißes kautschukartiges Produkt. Nach dem Zusatzpatent walzt man 100 Tl. des **Kondakow**schen Produktes mit 6 Tl. Tannin auf der Walze zu dünnen Fellen, die sich an der Luft gut halten und als Kautschukersatzmittel dienen. **(D. R. P. 256 413 und 259 722.)** Nach dem weiteren Zusatzpatent verwendet man bei Herstellung eines nicht krümlichen, nicht verharzenden Kautschukersatzmittels statt der alkalischen Mittel natürlichen Kautschuk, der vor jenen den Vorzug der Nichtgiftigkeit besitzt. **(D. R. P. 278 708.)**

Auch zur Beschleunigung der Polymerisation des Butadiens setzt man der Masse mit oder ohne Zusatz anderer befördernder Mittel Kautschuk oder dem Kautschuk nahestehende Substanzen zu. **(D. R. P. 248 399.)**

Nach **D. R. P. 329 593** unterwirft man Butadien oder ähnliche Stoffe evtl. mit Wasser emulgiert oder bei Gegenwart organischer Lösungsmittel unter Kühlung langsam bis auf 600 Atm. ansteigendem Druck. Man arbeitet z. B. im Kolbenraum einer hydraulischen Presse oder in zugeschmolzenen Metallröhren.

Zur Erzeugung kautschukartiger Produkte polymerisiert man Butadien bei Gegenwart der katalytisch höchst wirksamen nach **D. R. P. 287 787, 294 816—818** und **296 787 [8]** erhaltbaren, von Alkalimetallen befreiten Produkte. **(D. R. P. 329 676.)** Nach dem Zusatzpatent bringt man 200 Tl. 2,3-Dimethylbutadien-1,3 im geschlossenen Gefäß bei Luftabwesenheit mit 2 Tl. alkalifreiem, trockenem Natriumkohlensäure-Butadienkautschuk und 2 Tl. Dipyperidyl bei 65° während etwa 3 Wochen zur Wechselwirkung, bis sich eine weiße schwammige Masse gebildet hat. **(D. R. P. 329 676 und 333 496.)**

Zur Polymerisation von Isopren und seinen Homologen setzt man ihm höchstens 0,2% Schwefel zu und steigert so die Ausbeute an Rohkautschuk um mehr als das Doppelte, während mit 2% Schwefel in schlechter Ausbeute ein schmieriges, auch durch wiederholtes Umlösen aus Benzol nicht fest erhaltbares Produkt resultiert. **(D. R. P. 251 370.)**

Zur Erhöhung der Ausbeute setzt man dem Isopren und ähnlichen Körpern während der Polymerisation etwa 2% Amylnitrat oder Amylhalogenide zu und erhitzt 3—8 Stunden bei etwa 130° unter Druck. **(D. R. P. 301 088.)**

Zur Darstellung von Kautschuk polymerisiert man β-Myrcen, das man erhält, wenn man Isopren mit oder ohne Katalysator bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt oder auf höchstens 150° erhitzt oder der Einwirkung von ultraviolettem Lichte aussetzt. Die Polymerisation erfolgt spontan oder unter dem Einfluß von Wärme, Licht oder Elektrizität in Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren. **(F. P. 475 565.)**

8. Polymerisation bei Gegenwart metallischer Stoffe.

Zur Herstellung von Kautschuk bringt man Kohlenwasserstoffe von Art des Isoprens oder Divinyls evtl. in Gegenwart von Metallen oder Legierungen mit Alkali- oder Erdalkalimetall oder einem Amalgam in Reaktion. Die Polymerisation der Kohlenwasserstoffe, die in der Kälte, besser jedoch bei gelinder Wärme verläuft, führt zu Produkten, die wie natürlicher Kautschuk in Benzol löslich und aus einer solchen Lösung durch Aceton fällbar sind, jedoch größere Härte und Elastizität zeigen, ohne aber die Zugfestigkeit des Naturproduktes zu erreichen. **(D. R. P. 249 868.)**

Man schüttelt oder rührt 20 Tl. Butadien (oder Isopren) mit 4—5 Tl. der Doppelverbindung aus Zinkäthyl und Natriumäthyl bei Luftabschluß im geschlossenen Gefäß und arbeitet, wenn nach wenigen Stunden eine erhebliche Volumabnahme und Verdickung der Masse eingetreten ist, in üblicher Weise auf. **(D. R. P. 255 786.)**

Oder man schüttelt 100 Tl. Isopren bzw. 500 Tl. Erythren mit 1 Tl. kolloidalem Quecksilber, gelöst in 100 Tl. Wasser bzw. mit 10 Tl. einer 0,5proz. Lösung von kolloidalem Platin in Benzol bei gelinder Wärme und erhält so den bekannten Butadienkautschuk. **(D. R. P. 264 959.)**

Man versetzt die Lösung von 5 Tl. polymerisiertem Vinylbromid in 75 Tl. Chlorbenzol bis zum Auftreten der Trübung mit 15—20 Tl. reinem Alkohol, fügt die doppelte theoretische Menge, das ist 6 Tl. Zinkstaub, hinzu und kocht 2—3 Stunden bis eine filtrierte Probe mit Alkohol kaum mehr einen weißen Niederschlag gibt. Man filtriert dann vom Zinkstaub, destilliert mit Wasserdampf von 120—150° das Lösungsmittel ab und erhält so eine zähe, elastische, etwas klebrige Masse, die wie der natürliche Kautschuk in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Man kann auch aus der vom Zinkstaub filtrierten Lösung mit Spiritus den kautschukähnlichen Stoff als leichtfließendes Öl erhalten, dem man dann erst mit Wasserdampf das Chlorbenzol entzieht. Das Produkt ist um so leichter vulkanisierbar, je reiner das Ausgangsmaterial war. **(D. R. P. 264 123.)**

Zur Herstellung von synthetischem Kautschuk behandelt man Isopren in Dampfform mit Alkali- oder Erdalkalimetallen, ihren Legierungen oder Amalgamen, wobei unter gewöhnlichem Druck gearbeitet werden kann, sofern man nur dafür sorgt, daß die Dämpfe des Isoprens über das reine Kalium, Natrium, Calcium oder Calcium-Natrium streichen. **(D. R. P. 280 959.)**

Zur Gewinnung kautschukartiger Produkte schüttelt man 100 Tl. Isopren mit 3 Tl. drahtförmigem Natrium und 4—5 Tl. wasserfreiem Ätznatronstaub bei gewöhnlicher Temperatur 2—3 Tage, überläßt die zähflüssige Flüssigkeit, in der das Natrium fein verteilt ist, der Ruhe und hebt nach etwa 6 Tagen die über dem abgesetzten Metall und Ätznatron stehende Masse ab. Man entfernt dann im Vakuum eine kleine Menge flüchtiger Bestandteile, wäscht evtl. mit Alkali und erhält ein sehr nerviges Produkt, das in Lösungsmitteln kaum löslich ist, in ihnen stark aufquillt und sich so von den bekannten Natrium-Isoprenkautschukprodukten unterscheidet. **(D. R. P. 281 966.)**

Kautschukartige, in Benzol und Chloroform kaum lösliche Substanzen erhält man durch Behandlung von Butadien und seinen Homologen mit Natrium bei Gegenwart von Kohlen-

säure, bis die Masse in Benzol fast unlöslich geworden ist. Die erhaltenen Produkte sind verschieden von jenen, die man mit Natrium allein oder Kohlensäure allein nach **D. R. P. 287 787** [7] herstellt. (**D. R. P. 307 341.**) Nach einigen Zusatzpatenten verwendet man zur Darstellung weiterer Mengen der kautsckukartigen Substanzen an Stelle der Metalle die nach dem Hauptpatent unmittelbar entstehenden dunkelgefärbten Produkte, übergießt diese z. B. mit der fünffachen Menge Dimethylbutadien und läßt in einer Kohlensäureatmosphäre stehen, bis die Flüssigkeit verschwunden ist. Oder man verwendet Gemische oder Legierungen von Alkalimetallen unter sich oder mit anderen Metallen und arbeitet weiter wie eben erwähnt (nach dem weiteren Zusatz bei erhöhter Temperatur), schüttelt also z. B. 100 Tl. Isopren mit 5 Tl. Natriumdraht und 5 Tl. Eisenfeilspänen, während 3—4 Tage in einem mit Kohlensäure gefülltem Gefäß, befreit das schwarze voluminöse Produkt durch Eintragen in Wasser vom Alkalimetall und zugleich mechanisch von einem Teil des Eisens und entzieht dem Rückstand den Eisenrest durch Nachbehandlung mit Salzsäure. Statt des Eisens können auch andere Metalle, statt des Isoprens Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe verwendet werden. (**D. R. P. 294 816, 294 817** und **294 818.**) Nach dem weiteren Zusatzpatent bewirkt man die Polymerisation der Butadienkohlenwasserstoffe mit Alkalimetallen und Kohlensäure unter mechanischer Bewegung in Gegenwart von Körpern aus Glas, Ton, Quarz und ähnlichen nichtmetallischen Materialien. (**D. R. P. 296 787.**)

Zur Überführung der nach **D. R. P. 287 787** und seinen Zusätzen erhaltenen kautschukähnlichen Verbindungen in eine gut vulkanisierbare Masse unterwirft man die Produkte als Rohmaterial oder in Fellform bis zur Aufnahme von etwa 3—4% Sauerstoff einer gelinden Oxydation. Diese Natriumkautschuksorten sind zähe Kautschuke von großer Elastizität und Reißfestigkeit. Gegen Oxydation verhalten sie sich ganz anders als die Normalkautschuke und addieren Ozon wesentlich schwerer.

9. Nachbehandlung (Verbesserung) der polymerisierten Produkte.

Zur Verhinderung des Klebrigwerdens und Verharzens des Isoprenkautschuks legt man die durch Erwärmen von Isopren in Gegenwart von Essigsäureanhydrid erhaltenen dünnen Felle 24 Stunden in 2proz. Ammoniakwasser und trocknet dann an der Luft oder im Vakuum. (**D. R. P. 257 813.**)

Dasselbe Verfahren läßt sich auch auf $\beta\gamma$-Dimethylbutadien anwenden. Nach dem Zusatzpatent arbeitet man jedoch besser statt mit alkalischen Mitteln in der Weise, daß man das $\beta\gamma$-Dimethylerythren mit 3% Tannin einwalzt. (**D. R. P. 264 820** und **266 153.**)

Zur Trennung des vollwertigen synthetischen Kautschuks von Nebenprodukten setzt man dem Isopren vor der Polymerisation Äthylacetat zu oder behandelt das fertige Polymerisationsprodukt mit Äthylacetat. Die Produkte von niederer Molekulargröße, die weich und klebrig sind, lassen sich mit Äthylacetat, das den wirklichen Kautschuk nicht löst, leicht entfernen. (**D. R. P. 276 678.**)

Zur Verbesserung des synthetischen Kautschuks behandelt man die Butadienprodukte mit Ätzalkalien oder Alkalialkoholaten in der Wärme, wäscht nach erfolgter Polymerisation aus den Produkten das Alkali aus und erhält so nicht mehr weiche oder klebrige, sondern trockene, in Benzol schwer oder unlösliche, in bekannter Weise weiterverarbeitbare Produkte. (**D. R. P. 280 197.**) Vgl. **F. P. 448 974** und **E. P. 29 213/1911**

Man erhitzt z. B. die nach **D. R. P. 250 690** aus Isopren gewonnene kautschukartige Substanz, in einem Nickelkessel, im Ölbade, unter einem Vakuum von 40 mm während 5 Stunden auf 140° und dann noch weiter 3 Stunden auf 140—160°, leitet vom Beginn des Erhitzens bis zum Erkalten einen mäßigen Ammoniakstrom durch die sich aufblähende Masse und erhält so eine hellbräunliche, zähe, auf warmen Walzen leicht verarbeitbare Substanz, die sich vom Ausgangsmaterial durch ihre schwere Quellbarkeit in Benzol unterscheidet. Nach dem Zusatzpatent **D. R. P. 272 399** arbeitet man bei gewöhnlichem Druck, jedoch unter Ausschluß von Luft, in indifferenten Gasen in der Weise, daß man das nach **F. P. 440 173** erhaltene Polymerisationsprodukt unter Durchleiten von Ammoniak oder Stickstoff 4 Stunden auf 185° (Ölbadtemperatur) erhitzt, 3 Stunden auf dieser Temperatur beläßt und die Masse, wie oben erwähnt, auf warmen Walzen verarbeitet. Man erhält so beim Arbeiten unter vermindertem Druck, evtl. bei Gegenwart von Stickstoffverbindungen, mit oder ohne indifferenten Gasen, Körper, die beim Lagern nicht verharzen und bei der Verarbeitung auf der Walze leicht abnehmbare Felle liefern. (**D. R. P. 271 849.**) Nach dem Zusatzpatent kann man auch bei Gegenwart oder Abwesenheit von Stickstoffverbindungen statt im Vakuum bei gewöhnlichem Druck oder Überdruck unter Ausschluß von Luft evtl. in einer indifferenten Gasatmosphäre arbeiten. (**D. R. P. 272 399.**) Zur Verbesserung synthetischen Kautschuks behandelt man die Produkte, die z. B. durch Polymerisation von Butadienen mit Alkalimetallen in Gegenwart von Kohlensäure oder durch Autopolymerisation oder nach **D. R. P. 271 849** und **272 399** entstehen und in Benzol ganz oder zum Teil unlöslich sind, mit organischen Säuren oder sauren Derivaten mit Ausnahme der Kernkarbonsäuren oder ihrer Derivate. (**D. R. P. 279 780.**) Nach dem Zusatzpatent unterwirft man die Produkte den üblichen Vulkanisierungsverfahren und erhält so z. B. bei Anwendung von etwa 8% Schwefel unter Umständen an Stelle der normalen hellgrau gefärbten auch schwarze Weichgummiprodukte, zu deren Darstellung sonst Füll- und Färbestoffe nötig waren. (**D. R. P. 279 835.**)

Zur Verbesserung des Butadienkautschuks erhitzt man 100 Tl. des aus Isopren mit Natrium nach Entfernen des Natriums und des Alkalis und Trocknen erhaltenen Natriumkaut-

schuks mit 100 Tl. Benzol und 5 Tl. eines Terpenozonides oder -diozonides einige Tage im geschlossenen Gefäß auf 100° und isoliert das kautschukartige Material durch Behandlung mit Wasserdampf. **(D. R. P. 265 325.)**

Zur Verbesserung der Eigenschaften von nicht ausreichend polymerisiertem oder depolymerisiertem Kautschukmaterial vermischt man 100 Tl. des 5—6% acetonlösliche Verunreinigung enthaltenden geringwertigen Materials im Mischwerk mit 5 Tl. Natriummetall, erhöht, wenn die Mischung innig ist, die Walzentemperatur auf 60—70° und erhält so schon nach wenigen Minuten ein strammes, an den Walzen nicht mehr klebendes, beliebig dünn auswalzbares Produkt, das zur Nachbehandlung 24 Stunden gleichmäßig auf 60° erwärmt wird. Aus dem so erhaltenen Produkt, das auch aus zu regenerierendem Material gewonnen werden kann, kann man das Natrium beseitigen oder wiedergewinnen und vermag sodann den veränderten Kautschuk wie üblich zu vulkanisieren. **(D. R. P. 278 874.)**

Zur Verhinderung der Oxydation synthetischer kautschukartiger Produkte mischt man das voluminöse schwarze wurmförmige Butatienkauschukpräparat des **D. R. P. 287 787** nach dem Waschen und Entwässern mit 1% seines Gewichtes 2-Naphthol und trocknet den so behandelten Kautschuk bei 45°, worauf er sich wie üblich vulkanisieren läßt und ein haltbares, gegen den Luftsauerstoff beständiges Produkt liefert. Nach dem weiteren Zusatzpatent kann man statt des Naphthols auch aromatische Nitroverbindungen verwenden. **(D. R. P. 330 741 und 332 305.)**

Um synthetischem Kautschuk die guten Eigenschaften des natürlichen Produktes zu geben, erwärmt man ihn in Benzollösung bis zur Bildung einer gleichmäßigen Emulsion mit 2% Protein oder einem anderen Eiweißkörper. **(D. R. P. 312 831.)**

Zur Herstellung hochelastischer Vulkanisate aus synthetischem Kautschuk setzt man der Masse vor der Vulkanisation die 3—5fache Menge Teeröl als elastisch machenden Bestandteil zu. Am besten eignen sich die mittleren Teeröle, die volle Elastizität herbeiführen und doch nicht so leicht flüchtig sind, wie die Leichtöle. **(D. R. P. 315 321.)**

Zur Erhöhung der Elastizität der Vulkanisate künstlicher Kautschuksorten setzt man ihnen vor der Vulkanisation 10% und mehr eines öligen Körpers wie Erdöl, Leinöl, Rizinusöl, Paraffinöl, Hanföl oder aromatische Basen zu. **(D. R. P. 301 757.)**

10. Vulkanisation, Verwendung des synthetischen Kautschuks.

Nach einer besonderen Methode der Behandlung von klebrigem oder verunreinigtem synthetischem Kautschuk erhitzt man ihn bei Abwesenheit von Luft evtl. unter Zusatz sauerstoff- oder stickstoffhaltiger Beimengungen mit Schwefel, ohne jedoch eine Vulkanisation des Kautschuks herbeizuführen. Das Walzen des so erhaltenen klebfreien Produktes kann dann bei Temperaturen bis zu 60° vorgenommen werden, ohne daß die einzelnen Schichten des anvulkanisierten Kautschuks unter dem Walzendruck zusammenfließen. Nervigkeit, Zerreißfestigkeit, Elastizität und Spannung beim Zusammendrücken werden bei diesem Verfahren gesteigert, und man kann dem Kautschuk nunmehr die in ihm enthaltenen fremden Kohlenwasserstoffe durch Extraktion oder Behandlung mit Dampf (im Mastikator) entziehen. Schließlich wird das Produkt durch Trocknen im Vakuum bei 40° vollkommen ausgetrocknet und bleibt dann beim Aufbewahren an der Luft unverändert. **(D. R. P. 273 774.)**

Nach einer Abänderung des **D. R. P. 254 548 [7]** löst man z. B. 5 Tl. des bei der Polymerisation des Erythrens erhaltenen kautschukähnlichen Produktes in 100 Tl. Benzol, vermischt mit einer Lösung von 1 Tl. Schwefelchlorür in 50 Tl. Schwefelkohlenstoff, gießt nach $1^1/_2$—2 Minuten in Alkohol und erhält ein dem vulkanisierten Kautschuk nahestehendes Produkt, das zäher und widerstandsfähiger gegen verschiedene Agentien ist als das Ausgangsmaterial. **(D. R. P. 258 151.)**

Zum Vulkanisieren des aus **Kondakows** Körper nach **D. R. P. 250 920** und den **Zus.-Pat. [7]** erhaltenen Butadienkautschuks erhitzt man 20 Tl. des mit basischen Mitteln polymerisierten $\beta\gamma$-Dimethylbutadiens mit 2 Tl. Schwefel etwa 1 Stunde auf 135°. Die erhaltene elastische Platte zeigt gute Festigkeit. **(D. R. P. 255 680.)** Ein hartgummiähnliches Produkt erhält man aus 100 Tl. des **Kondakow**schen Polymerisationsproduktes mit 25 Tl. Schwefel und 0,75 Tl. Piperidin nach 2 Stunden bei 160—165°. Nach einem Zusatzpatent geben 100 Tl. des Produktes mit derselben Piperidinmenge und 10 Tl. Schwefel in 1 Stunde bei 120—125° ($2^1/_4$ Atm.) oder in 15 Minuten bei 135—145° ($3^1/_2$ Atm.) ein weichgummiartiges Produkt. **(D. R. P. 266 618 und 267 945.)** Statt des Piperidins verwendet man auf 100 Tl. des **Kondakow**schen Produktes und 50 Tl. Schwefel 1,5 Tl. piperidyldithiocarbamidsaures Piperidin und erhält durch zweistündige Vulkanisation bei 155° (5—6 Atm.) ein hartgummiartiges Produkt, das in dünner Schicht poliert Schildpatteffekte zeigt. **(D. R. P. 268 387.)** Bei 120—125° während 1 Stunde oder 135—145° in 15 Minuten erhält man ebenso einen gut ausvulkanisierten Weichgummi. **(D. R. P. 266 619.)**

Zur Gewinnung von dem vulkanisierten Kautschuk ähnlichen Produkten vulkanisiert man die mit Ätzalkalien, Alkalialkoholaten oder organischen Säuren erhaltenen Polymerisationsprodukte aus Butadien und seinen Homologen in üblicher Weise. **(D. R. P. 276 775 und 276 960.)**

Zur Gewinnung kautschukartiger Produkte vulkanisiert man polymerisierte Acrylsäureester. **(D. R. P. 262 707.)** Nach der Zusatzpatent-Anmeldung unterwirft man die polymeren Acrylsäureester statt sie zu vulkanisieren während 1—2 Stunden unter Druck bei 120°

der Einwirkung der doppelten Menge gesättigten Bromwassers und erhält so ohne auf der Mischwalze zu arbeiten müssen, weiß bleibende Ester. **(D. R. P. Anm. 39 587, Kl. 39 b.)**

Auch durch Behandlung der Alkaliverbindung des 3, 7 - Dimethylxanthins mit Allylbromid bei Temperaturen unter 100° ohne Druckanwendung soll man nach **A. P. 1 415 700** kautschukähnliche Stoffe erhalten können.

In einer Übersicht: Acht Jahre Arbeit am synthetischen Kautschuk **(Gummiztg. 33, 508 ff.)** ist vieles, was während des Krieges verschwiegen werden mußte, über die Kautschuksynthese, Aufarbeitung und Verwendung des Produktes enthalten. Es handelt sich um die von den Elberfelder Farbenfabriken herausgebrachten Methylkautschuksorten, und zwar das Kaltpolymerisat A, verwendet vor allem zur Herstellung von Akkumulatorkästen, und das Heißpolymerisat W, das nicht nur für viele Zwecke der Weichkautschukverarbeitung, sondern auch als Klebmittel für das sehr trockene sog. Penterregenerat Verwendung fand. Nicht leicht war es dem Produkt das wichtige Gebiet der Ballonstoffimprägnierung zu eröffnen, wie überhaupt die Gewinnung vulkanisierbarer Produkte, wie es anfänglich schien, fast unüberwindliche Schwierigkeiten bot. Ebenso wird in der genannten Arbeit über den Natrium-Kohlensäure-Dimethylbutadienkautschuk der Badischen Anilin- und Sodafabrik, der die Bezeichnung Marke B erhielt, ausführlich berichtet. Es zeigte sich, daß diese synthetischen Produkte durch Zusatz gewisser organischer Basen von Art des Dimethylanilins, aber auch der Toluidine (Elastifikator I usw.) vulkanisierbar wurden, und daß ferner im Diphenylamin ein Körper vorlag, der die elektrische Durchschlagsfestigkeit der synthetischen Körper wesentlich zu erhöhen imstande war. In der letzten Zeit des Krieges gelang es schließlich auch Autodecken aus dem Material herzustellen und damit im großen ganzen alle Produkte zu fabrizieren, zu deren Erzeugung der natürliche Kautschuk früher unentbehrlich schien. Nach einer Notiz in **Autotechnik 9, Nr. 16** kann man aus dem synthetischen Kautschuk wohl Vollreifen, jedoch keine Luftschläuche herstellen.

Wissenschaftlich ist das Problem der Herstellung künstlichen Kautschuks gelöst. Der hohe Preis der Ausgangsprodukte, die geringe Ausbeute an Isopren, Myrcen, Erythren und die Schwierigkeit der Vulkanisationsfähigkeit synthetischen Kautschuks machen ihre Synthese unwirtschaftlich und damit ungeeignet zum Wettbewerb mit dem Naturprodukt. Eine vollkommene Annäherung an alle physikalischen und chemischen Vorzüge des Naturkautschuks, der bekanntlich aus einem Gemenge verschiedener Polymerisationsstufen des Isoprens besteht, während das Kunstprodukt einheitlich zusammengesetzt ist, wurde bisher nicht erreicht, die Lösung der Frage scheint einigermaßen zweifelhaft.

Rohkautschukgewinnung und -eigenschaften.

11. Latexgewinnung und -eigenschaften.

Der Kautschuk ist eine lebende Substanz, die in dauernder, jedoch nicht umkehrbarer Veränderung begriffen ist, wodurch sich die Schwierigkeit der Untersuchung und wissenschaftlichen Bearbeitung dieses Materiales ergibt. Von bedeutendem Einfluß auf seine Beschaffenheit ist daher auch die gesamte Vorgeschichte des Kautschuks, beginnend mit der Herkunftsörtlichkeit der Art der Pflanze, der Koagulationsmethode usw. und endigend mit der Beschaffenheit der Fertigware.

Nach der Ansicht **Webers** ist der Kautschuk als solcher nicht im Latex vorhanden, sondern in Form einer Emulsion als dünnflüssiges Öl. Dieses dünnflüssige Öl wird durch die Koagulation polymerisiert, d. h. die kleineren Molekülgruppen lagern sich unter chemischer Neubindung zu größeren Komplexen um in den festen, elastischen Kautschuk. Der Kautschukmilchsaft bestände demnach aus der viscosen wässerigen Lösung eines Kolloids von Art des Eiweißes oder Peptons, in der Kautschuk in Form feiner Kügelchen emulgiert ist, für die die umgebende Eiweißflüssigkeit ein Schutzkolloid bildet, so daß sie nicht aneinander kleben können. Beraubt man nun diese Kügelchen ihres Schutzes, koaguliert man also das Eiweiß der Schwimmflüssigkeit, so vereinigen sich die Kautschukteilchen und bilden eine feste Masse, die das rohe Handelsprodukt darstellt.

Demgegenüber meint **Harries** auf Grund neuerer Arbeiten, daß die Grundsubstanz des Kautschukmoleküls in den meisten Milchsäften fertig vorgebildet sei und die Umwandlung des ölartigen Kautschuks des Milchsaftes in den festen technischen Kautschuk wahrscheinlich kein chemischer Vorgang, sondern eine physikalische Modifikationsänderung der Substanz sei, bei der die Molekulargröße bei abweichenden physikalischen Eigenschaften gleich bleibt.

Wird die Rinde einer Kautschukpflanze verletzt, so fließt aus den Milchsaftgefäßen der Saft (Latex) aus, der bei den verschiedenen Arten und Individuen gleicher Spezies je nach Jahreszeit, Witterung und Klima wechselnde Zusammensetzung aufweist. Zur Gewinnung des Kautschuks wird der Baum angezapft, wobei man sich je nach der Eigenart des Landes und Klimas verschiedener Methoden bedient. Der brasilianische Pflanzer macht 2 m über dem Boden mehrere V-förmige Einschnitte rings um den Baum und befestigt unter jedem einen kleinen Becher aus Weißblech oder Ton („tigelinha"), in dem sich der Milchsaft sammelt. Die Inhalte der Tigelinhas werden in größere Gefäße entleert und die allmählich verklebten Einschnitte durch Nachritzen erneut

geöffnet. Das Nachritzen der Einschnitte muß bis zum Ende der zwischen den Monaten Mai und November üblichen, etwa 5 Monate dauernden Zapfsaison, alle 2—3 Tage wiederholt werden. Heveaarten können vom 25. bis 100. Lebensjahr ausgenützt werden; sie liefern pro Baum jährlich 7 l Milchsaft im Durchschnitt, was einem Quantum von 3—4 kg ungetrockneten Kautschuks entspricht, der beim Trocknen und Walken noch 20—40% seines Gewichts einbüßt. Castilloa werden vom 30. bis 40. Jahre angezapft und liefern 18—20 kg nassen Kautschuk jährlich. Bei Manihoba kann die Nutzung schon im 6. Lebensjahr begonnen werden. Der etwa 100—150 Bäume umfassende Bezirk eines Kautschuksammlers liefert durchschnittlich bei rationeller Ausbeutung ohne Raubbaumethoden einen Jahresertrag von 700—1000 l Milchsaft, die etwa 300—400 kg nassem Rohkautschuk entsprechen.

Jedenfalls schwanken die Milchsaftausbeuten bei den einzelnen Bäumen je nach dem Alter der Kultur und der Pflanzenart in weiten Grenzen; in einem besonderen Fall wird von einem 40 Jahre alten Heveabaum berichtet, der in 25 Monaten eine Gesamtausbeute von 78 kg Rohkautschuk lieferte.

Andere Zapfmethoden örtlicher Verschiedenheit, die zum Teil eine Schonung der kautschukliefernden Pflanze anstreben, sind z. B. der Grätenschnitt und Halbgrätenschnitt. Ersterer besteht in V-förmigen, übereinander in kleinen Abständen gelegenen Einschnitten, die in eine gemeinsame Mittelrinne ihren Saft abgeben. Beim halben Grätenschnitt münden die nur auf einer Seite angebrachten Kerben ebenfalls unter steilem Winkel in den gemeinsamen Mittelkanal.

Nach **D. R. P. 265 937** läßt sich die Milchsaftausbeute bedeutend steigern, wenn man die äußere Borkenschicht der Heveastämme entfernt. Das Verfahren liefert auch bei Manihotbäumen günstige Ergebnisse. **(H. Zimmermann, Pflanzer, 10, 180.)**

Eine Analyse des Latex von Hevea brasiliensis (nach **Faraday**) ergab: 56% Wasser und Säure, 32% reinen Kautschuk, 7% färbende, stickstoffhaltige Bitterstoffe, 3% in Alkohol lösliche Stoffe und 2% eiweißartige Substanzen. Der Milchsaft reagiert sauer; seine Polymerisation kann durch Ammoniak, das die Koagulation infolge seiner Alkalität verhindert, zurückgehalten werden. Das spezifische Gewicht des Latex ist zwischen 1,012—1,041, und zwar um so niedriger, je höher der Kautschukgehalt ist.

Eisessig koaguliert den Latex rasch; Jod und Brom verändern die kautschukgebende Substanz. Von einigen Forschern wurden aus asiatischen Milchsäften wasserlösliche Substanzen isoliert, die als Dimethyläther des Inosits (Hexaoxybenzol) angesehen werden.

12. Latexkoagulation allgemein. Rohkautschukkrankheiten.

Über neuere Erfahrungen und Arbeitsweisen auf dem Gebiete der Rohkautschukaufbereitung berichtet **E. Frank** in **Chem. Ind. 35, 339.**

Über Kautschuklatexkoagulierung siehe **Kunststoffe 1911, 280** und **1912, 109** und **129 (O. Kausch** und **F. Frank).** Besprochen werden: Das Ausschleudern des Milchsaftes, die Anwendung der Sonnenwärme oder der künstlichen Wärme, Zusatz von kaltem oder warmem Wasser, von Salzlösungen, anorganischen oder organischen Säuren oder von Pflanzensäften zum Latex und schließlich die Elektrolyse des Milchsaftes.

Der Ausdruck Kautschuk-Milchsaft k o a g u l a t i o n ist insofern berechtigt, als es sich tatsächlich um eine Gerinnung der im Latex enthaltenen Eiweißsubstanzen handelt. Die Gerinnungsmittel, die in dieser Weise wirken, müssen jedoch gleichzeitig, wenn sie auf die Eiweißstoffe zersetzend einwirken könnten, noch ein Konservierungsmittel enthalten. Ganz allgemein vollzieht sich die Kautschuksaftgerinnung am besten durch Räuchern, Trocknen und Abscheidung auf mechanischem Wege oder durch Zusatz von Chemikalien.

Bei der K o a g u l a t i o n des M i l c h s a f t e s spielen ebenso die proteinartigen Substanzen eine bedeutende Rolle, wie auch die Menge der Säuren und Salze im Serum zur Zeit der Gewinnung die physikalischen Eigenschaften des Koagulates beeinflussen. Nur dem Gehalt des brasilianischen Rohkautschuks an Protein und Mineralsalzen dürfte seine Überlegenheit gegenüber dem nicht so nervigen Plantagenkautschuk zuzuschreiben sein. **(N. W. Barritt,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 24.)**

Zur K o a g u l a t i o n der K a u t s c h u k m i l c h am B a u m e dient vorzugsweise der Saft der einheimisch wildwachsenden Citrone, während Essigsäure zu kurzlebigen Kautschuksorten führt, der weiter vorgeschlagene Perubalsam zu teuer ist und Chlorcalcium vor Abschluß weiterer Versuchsreihen mit Vorsicht verwendet werden muß. Die Koagulation des abgezapften Latex bewirkt man durch Ausschleudern des Milchsaftes, Räucherung, also Anwendung künstlicher Wärme oder Sonnenwärme, Zusatz von Meerwasser, Alaun, Kochsalz, Magnesiumsulfat oder anderen Salzen, weiter durch Zusatz anorganischer oder organischer Säuren oder auch von Pflanzensäften und schließlich auf elektrolytischem Wege. Unverwendbar sind nach **E. Marckwald** und **F. Frank** alle Mittel, die auf dem Verdünnen der Milch mit Wasser beruhen, wie auch beim Plantagenkautschuk die bei Kickxia bewährte Methode des Eingießens des Latex in kochendes Wasser versagt. Nach einem zum Patent angemeldeten Verfahren scheint es, als würde die Zuführung von Magnesiumsalzen oder Calciumphosphaten zum Kautschuk während der durch Citronensäure oder Wärmezufuhr bewirkten Gerinnung besonders gute Resultate ergeben. **(E. Marckwald** und **F. Frank** und letzterer mit **O. Kausch, Gummiztg. 26, 1666** bzw. **Kunststoffe 2, 109, 129, 148, 169.)**

Die Koagulierung des Milchsaftes geschieht am Amazonenstrom in primitiver Weise durch Räucherung. Nachdem zur Entfernung von groben Verunreinigungen der rohe Latex gesiebt ist, wird in einem kleinen Rauchapparat (Fumeiro) mit Nüssen der Urukuripalme ein stark rauchendes Feuer erzeugt. Bei der Verbrennung bilden sich aus dem schwelenden Brennmaterial u. a. Säuren und Phenole; erstere koagulieren den Latex, die Phenole wirken auf die zur Fäulnis neigenden Eiweißstoffe konservierend. Ein keulenartiger Holzknüppel wird in den Latex getaucht, über den Rauch gehalten, bis die Milch geronnen und das Wasser aus dem in dünner Schicht niedergeschlagenen Koagulum entwichen ist. Das Verfahren wird wiederholt, bis ein keulenförmiger Kautschukblock von 2—5 kg Gewicht entstanden ist. Durch maschinelle Ausführung dieser primitiven Räucherung kann dieselbe rationeller gestaltet werden (Costaverfahren).

Neben dem genannten Koagulationsverfahren sind in einzelnen Produktionsgebieten folgende Methoden in Übung: Kochen des Latex (Mexiko, Westafrika); Abscheidung des Kautschuks durch Verdunsten oder Versickerung des Wassers in Erdgruben (Angola); Abscheidung auf dem menschlichen Körper (Kongo, Angola); Verdünnung mit Wasser, Filtrieren und Pressen (Bahia); Zentrifugieren (Ceylon); Koagulation durch organische, anorganische Säuren und Pflanzenextrakte (Peru, Guatemala, Madagaskar, Gambia, Ceylon). Der nach diesen Koagulierverfahren und aus den variierenden Milchsäften verschiedener Pflanzenfamilien erhaltene Rohkautschuk ist naturgemäß ein Gemisch der verschiedenartigsten Substanzen. Vor der weiteren Verarbeitung wird die Rohware mechanischer und chemischer Reinigung unterworfen, auf die im folgenden zurückgekommen wird.

In einer zusammenfassenden Arbeit kommt **O. de Vries** zu dem Resultat, daß unter den Koagulationsmitteln Salz- und Ameisensäure, letztere besonders wenn sie Formaldehyd enthält, schlechte Resultate geben, Milchsäure höchstens in Form von Pflanzensäften verwendet wird und dann gute Produkte liefert, Alkohol wegen der Kosten nur zu Versuchszwecken in Betracht kommt, dann aber eines der besten Koagulationsmittel darstellt, Essigsäure aus Holz, ebenso wie saurer Kaffeesaft dunkle Koagulate liefert und aus Alkohol bereitet, ähnlich wie gegorenes Cocoswasser, zu guten Produkten führt. Unter den übrigen Mitteln kommen noch Alaun und Schwefelsäure in Betracht, von denen die letztere den Nachteil hat, daß sie die Eisenapparatur angreift und daß stärkere Dosen die Vulkanisationszeit und Viscosität herabsetzen, während Alaun in der Menge von 0,3—1,2% im allgemeinen befriedigend wirkt. **(Zentr.-Bl. 1920, 344.)**

Bei der Gewinnung des Kautschuks muß im ganzen sehr sorgfältig gearbeitet werden, nicht nur um Verluste zu verhüten, sondern auch um gewisse Zersetzungen zu vermeiden, denen namentlich Kautschuk, der mehr wie 0,5% Feuchtigkeit enthält, unterliegt, da unter ihrem Einfluß Bakterien und Keime der verschiedensten Art in dem im Rohkautschuk befindlichen Zucker und in den Eiweißstoffen günstige Nährböden finden. Die häufig auftretenden braunen, roten oder schwarzen Stellen sind solche Punkte lokaler bakterieller Zersetzung, die sich vermeiden läßt, wenn man den Kautschuk bei der Aufbereitung schnell und vollständig trocknet. Vgl. hingegen **G. St. Whitby,** nach dessen Angaben ebd. ein Enzym die Dunkelfärbung des Kautschuks verursacht. **(N. L. Söhngen** und **J. G. Fol,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 249.)**

Zum Konservieren von Kautschuklatex eignen sich das zu Briketts gepreßte weiße Pulver, das man durch Erwärmen von 2 Tl. Phenol und 1 Tl. festem Ätznatron erhält. Diese Phenolnatriumformlinge werden vor dem Gebrauch in Wasser gelöst. **(E. P. 178 337.)**

Über das Klebrigwerden von Rohkautschuk und die Verhütung dieses Übelstandes entweder durch Zufuhr einer gewissen Feuchtigkeitsmenge oder besser noch durch Zusatz von 2—3% einer wässerigen Tanninlösung mit oder ohne etwa 10 ccm Formaldehyd, siehe **Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Koll. 1911, 81.** Kautschuk, der 4% Tannin enthält, kann nach diesen Angaben wochenlang an Luft und Sonne liegen ohne klebrig zu werden.

Zur Verhütung des Klebrigwerdens von Rohgummi arbeitet man bei der Gewinnung des Kautschuks in der Weise, daß man die Milch auf das innigste mit dem Polymerisationsmittel mischt, geringe Milchmengen bei Verfahren anwendet, bei denen Klumpenbildung eintreten könnte, die Einwirkung von Licht und Wärme auf den schon koagulierten Kautschuk ausschaltet, ihn in rohem Zustande bei der mechanischen Bearbeitung am Gewinnungsorte möglichst schont und schließlich das vorteilhaft etwas Feuchtigkeit enthaltende Material nicht im Schiffsraum warm lagert, sondern in Kisten verpackt. **(F. Frank, Gummiztg. 25, 32.)**

Nach Ansicht von **F. Frank** und **E. Marckwald** verursachen die bei Verarbeitung des Latex nicht genügend koagulierten Anteile, ferner auch katalytisch wirkende Stoffe das Leimigwerden des Kautschuks. Das beste Schutzmittel gegen diese Erscheinung ist demnach sorgfältige Verarbeitung des Latex und die Anwendung gutwirkender Koagulationsmittel. **(Z. f. Kolloide 5, 189.)** Vgl. auch die Angaben von **K. Bing** in **Z. f. Kolloide 1909, 260.**

Nicht zu verwechseln mit dem Leimigwerden des Kautschuks das durch Waschen mit heißem Wasser leicht beseitigt werden kann, ist das sog. Rosten, das nicht durch einen Überzug von Proteinen, sondern durch eine Zersetzung der Serumsubstanz unter dem Einflusse aerober Mikroorganismen hervorgerufen wird. Über die Bedingungen des Entstehens dieses Kautschukfehlers, die Übertragung des Rostfehlers durch Infektion, die Ernährung des Mikroorganismus durch den Rückstand des verdünnten Serums und die Verhinderung des Rostens durch Des-

infektion des frischgewalzten Kautschuks mit Formaldehyd, Chinosol, Bisulfit, Dämpfe kochenden Wassers, oder 60° warmes Wasser, weniger erfolgreich durch Räuchern, siehe **H. J. Hellendoorn, Gummiztg. 1920, 868.**

Jedenfalls sollte schon bei der ersten Milchsaftaufarbeitung darauf gesehen werden, daß eine zu große Verdünnung des Latex vermieden, nur mit einem Minimum an Koagulationsmitteln unter Zusatz von Bisulfit gearbeitet, daß nur unter den besten Bedingungen getrocknet und daß schließlich der Kautschuk während etwa 14 Tagen bei einer Temperatur von nicht über 55° geräuchert wird. **(E. de Wildemann, Zentr.-Bl. 1919, IV, 414.)**

Auch **O. de Vries** empfiehlt in **Gummiztg. 1921, 821,** den Rohkautschuk, um sein Rosten zu verhüten, möglichst schnell im Schatten an der Luft oberflächlich zu trocknen. Sog. gerosteter Kautschuk soll übrigens in der Beschaffenheit gegenüber dem nicht befallenen Rohprodukt keine Verschlechterung zeigen.

13. Koagulationsverfahren: Mechanisch, Rauch, elektrolytisch, fermentativ.

Der Milchsaft der verschiedenen Hevea-, Castilloa-, Haucorniaarten usw. wird aufgefangen und an Ort und Stelle durch Räucherung, durch Einwirkung der Luft oder durch Zusatz gewisser fermentativ wirkender Pflanzensäfte zum Gerinnen gebracht.

Ein Kautschukgewinnungsverfahren aus Pflanzenteilen, bei dem die Rinde oder ähnliche Pflanzenteile bis zur Zerfaserung und Wegschwemmung der Holzmasse mit kochendem Wasser gestampft und gequetscht werden, ist in **D. R. P. 116 914** beschrieben.

Verfahren und Vorrichtung zur Kautschukmilchsaftkoagulation sind dadurch gekennzeichnet, daß in den Milchsaft überhitzter Wasserdampf, evtl. in Mischung mit antiseptischen Stoffen (Aluminiumchlorid, Alkohol, organische Säuren) unter Druck eingeleitet wird. **(D. R. P. 116 226.)**

Ein Verfahren zur Gewinnung von Grasgummi und ähnlichen Gummisorten durch Entfernung der in ihnen enthaltenden Pflanzenteile durch Reißwölfe an Stelle der sonst benutzten Mahlvorrichtungen, die nicht genügen, da der klebrige Kautschuk große Mengen des feinzerquetschten Holzpulvers bei der folgenden Wasserreinigung festhält, ist in **D. R. P. 186 952** beschrieben.

Die Koagulation des Kautschuks in geschlossenen Gefäßen bei Luftabschluß wird in **E. P. 104 323/1916** vorgeschlagen.

Ein Verfahren zum Koagulieren des Kautschuks aus den frischgewonnenen Milchsäften, bei dem man Milchsaft und Koagulierungsmittel zerstäubt und die beiden Strahlen so leitet, daß sie sich kreuzend aufeinandertreffen, ist in **D. R. P. 242 019** beschrieben.

Zur Koagulation des Milchsaftes setzt man ihn in unverdünntem Zustande der Einwirkung von Luft und Sonne aus, spannt den nach Verdunstung der verdampfbaren Bestandteile zurückbleibenden Kautschuk in Filmform auf Rahmen und preßt die dünnen Blätter nach beendigter Nachtrocknung in Plattenform zusammen. **(E. P. 12 002/1915.)**

Zur Herstellung von Standard Plantagenkautschuk läßt man den Milchsaft nach einem neuen, dem sog. M. C. T.-Prozeß ohne Säurezusatz in möglichst vollgefüllten Behältern bis zur beendeten Koagulation etwa 3 Tage stehen, wobei man höchstens zur Beschleunigung des Vorganges etwas Calciumsalze zusetzt, verarbeitet das Koagulat dann auf Krepp und erhält ein nicht faulendes Produkt, das sich höchstens an der Oberfläche dunkel färbt. **(M. Borrowcliff, Zentr.-Bl. 1920, II, 135.)**

Über Aufarbeitung des Kautschuks und die Koagulierung des Milchsaftes durch Räuchern siehe **Gummiztg. 26, 902.** Vgl. **F. P. 427 879** und **428 701.**

Über das Derry-Räucherverfahren für Kautschukmilchsaft unter gleichzeitiger Anwendung von Hitze und Rauch und Benutzung von endlosen Bändern, deren Oberfläche in den Milchsaft eintauchen, ferner über allgemeine Anweisungen zur Behandlung der Kautschukmilchsäfte und zum Räuchern von Rohkautschuk siehe **Gummiztg. 29, 1000** bzw. **876.** Vgl. die Vorrichtung zum Koagulieren von Rohkautschuk auf in einer Rauchkammer umlaufenden Trommel nach **D. R. P. 290 856.**

Zum Koagulieren des Kautschuksaftes in Schichten oder zum Räuchern von geronnenem Rohgummi setzt man den Stoff Dämpfen aus, die durch die Vergasung von Holzteer oder rohem Holzessig erhalten werden. **(D. R. P. 320 170.)** Vgl. dazu **E. P. 11 615/1915.**

Zum Trocknen von Rohkautschuk verwendet man nach **D. R. P. 332 974** gut gereinigte, namentlich ruß- und schwefeldioxydfreie entweder abgekühlte oder erhitzte Rauchgase. **(D. R. P. 332 974.)**

Über eine Anlage zur Latexbehandlung mit trockenem Gas zwecks Feuchtigkeitsentziehung und Zusammenballung der Latexteilchen siehe **A. P. 1 423 525.**

Da es auf manchen Plantagen an chemischen Koagulierungsmitteln fehlt, verdünnt man den Milchsaft mit Wasser, leitet einen schwachen elektrischen Strom durch die Flüssigkeit und erzielt so glatte Abscheidung des Kautschuks als helle durchsichtige Ware. **(Gummiztg. 30, 265.)**

Zum elektrolytischen Abscheiden von Kautschuk aus dem Milchsaft bewirkt man in einer besonderen Vorrichtung im kontinuierlichen Betriebe den Niederschlag des Kautschuks auf einer bewegten Anode, von der man den gebildeten Kautschuküberzug als dünnes Band abhebt, zusammenpreßt und, wenn nötig, wäscht und trocknet. **(D. R. P. 218 927.)**

Über elektrolytische Abscheidung des Kautschuks aus dem Milchsaft unter Anwendung einer beweglichen Anode und einer Kathode, die aus einem endlosen Bande besteht, siehe **E. P.**

5854/1910. Diese Versuche zur Koagulation des Kautschukmilchsaftes durch Elektrizität beschreibt **O. de Vries** in **Gummiztg. 1921, 659.** Als Elektroden dienten die porösen mit Kohlenstückchen gefüllten Gefäßdiaphragmen von Leclanchéelementen, als Elektrolyt wurde verdünnter, 30% Kautschuk enthaltender Milchsaft mit 0,5 g Thiosulfat verwandt. Beim Durchleiten eines Stromes von 110 Volt Spannung gerann der Milchsaft schichtenweise an den beiden Polen und bildete zwischen ihnen eine feste Masse. Die zitierte Arbeit enthält Angaben über die günstigen Eigenschaften dieses Koagulates in Vergleich zu dem mit chemischen Mitteln gewonnenen.

Vgl. ferner **E. P. 27 398/1909:** Koagulierung unter der Einwirkung von Mikroorganismen, ferner **A. P. 943 658** und **F. P. 422 486.**

Zur Herstellung von Gummifermenten, die zur Bereitung von Kunstkautschuk dienen sollen, aus dem Milchsaft von Pflanzen, fällt man ihn nach Zusatz von Bromelin oder anderen proteolytischen Fermenten mittels eines durch die Mischung geführten Luftstromes, filtriert von dem gebildeten Niederschlag und fällt das Gummiferment aus dem Filtrate aus. Zur Erhöhung der Löslichkeit des Gummifermentes setzt man nach dem Zusatz des Bromelins Glycerin und evtl. weiter zur Beförderung der Fällung des Gummis in fein verteiltem Zustande Ammoniumpersulfat zu, das man nach dem Filtrieren des durch den Luftstrom gefällten Niederschlages unschädlich macht, worauf die Fällung des Gummifermentes durch kalten Alkohol erfolgt. Man kann so frisch abgezogenen Saft verarbeiten, den man sofort mit sterilisiertem Wasser vermischt oder kann auch Milchsaft verwenden, der nach seiner Abzapfung mit Natriumarsenit konserviert und in evakuierten Gefäßen aufbewahrt worden war. **(D. R. P. 244 470.)** — Vgl. **[50].**

14. Säuren, Salze, Alkalien.

Über Koagulatex, ein aus Schwefelsäure und wenig Salzsäure bestehendes Milchsaft-Koagulierungsmittel, ferner über Entfärbung stark gefärbter roher Kautschuksorten mittels Formaldehydhydrosulfitnatriums, siehe **J. Soc. Chm. Ind. 1916, 1164** und **1165.**

Besonders zähe und elastische Kautschukblätter erhält man bei Koagulation des Milchsaftes mit etwa 10% Schwefelsäure. Zahlreiche Vergleichsdaten über diese Art der Kautschukgewinnung bringt **V. Henri** in **Caoutchouc et Guttap. 17, 10 196.**

Nach **D. R. P. 237 789** bewirkt man die Koagulierung des Latex statt durch organische oder anorganische Säuren durch Kohlensäure, die man mit den Dämpfen wässeriger Salzsäure belädt und während etwa 1 Stunde in den ca. 30° warmen Latex einleitet. Der gewonnene Kautschuk zeigt bessere Eigenschaften und läßt sich auf diese Weise schneller fertigstellen.

Zur Koagulierung von Kautschukmilch verwendet man Lösungen der milchsauren Salze des Aluminiums, besonders das normale Aluminiumlactat, und vermeidet so die Nachteile, die sich durch die Benützung anorganischer Aluminiumdoppelsalze (Alaun) oder organischer Salze anderer Basen (Magnesiumcitrat) ergeben. Mit 250 ccm einer 5proz. Aluminiumlactatlösung vermag man aus 3 kg Milchsaft in 8 Minuten ein sehr helles, gutes Produkt zu erhalten. **(D. R. P. 275 716.)**

Nach einem Referat in **Gummiztg. 26, 338,** bewährt sich als ausgezeichnetes Mittel zum Koagulieren gewisser Milchsäfte eine 1—$1^1/_2$proz. Chlorcalciumlösung, die ihrer neutralen Reakvon wegen die Bäume nicht schädigt und auch die Eigenschaften des gewonnenen Kautschuks in keiner Weise ungünstig beeinflussen soll.

Zur Gewinnung von Kautschuk, Guttapercha und Balata koaguliert man die entsprechenden Pflanzenmilchsäfte mit Fluorverbindungen, die eine reine Vergärung der in den Säften enthaltenen Zuckerarten bewirken und so die unangegriffen bleibende Gummisubstanz vor Fäulnis bewahren. Es genügen geringe Mengen, so daß der sofort versandfertige Kautschuk fast frei von Fremdstoffen bleibt. **(D. R. P. 189 235.)** Dieses Porubverfahren der Konservierung und Koagulierung des Kautschukmilchsaftes mit Fluorverbindungen soll sich gut bewährt haben. **(Frank, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 44.)**

Über Behandlung des Kautschuklatex mit einem löslichen Sulfit oder Hyposulfit und einem Desinfektionsmittel zur Reinigung der Masse siehe **E. P. 25 256/1911.**

Zur Konservierung und Verbesserung des Kautschukmilchsaftes setzt man der frischen Milch nach **D. R. P. 254 196** pro Liter etwa 4 g Natriumhydrosulfitpulver zu, wodurch Oxydation verhindert wird. Die Lösungen können längere Zeit aufbewahrt werden und geben, mit Essigsäure gefällt, hellen, der Oxydation wenig ausgesetzten Kautschuk. Nach **Zusatz 256 904** kann der Latex auch mit den organischen Abkömmlingen der im Hauptpatent genannten Reduktionsmittel konserviert und wesentlich verbessert werden. Man versetzt z. B. 10 l Kickxialatex mit 40 g in Wasser gelöstem Natriumformaldehydsulfoxylat, rührt durch, stellt mit Essigsäure schwach sauer und scheidet unter Umrühren durch langsames Erwärmen den Kautschuk ab, der dann wie üblich mit Wasser gewaschen und ausgewalzt wird.

Ein Verfahren zur Gewinnung von Guttapercha und Balata aus den Blättern und Holzteilen der betreffenden Bäume und Sträucher ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Material unter mäßigem Druck so lange mit verdünntem Ätzalkali oder Sodalösung erhitzt, bis die Kautschukprodukte austreten und an die Oberfläche der Flüssigkeit steigen, woselbst sie ohne weitere Behandlung abgeschöpft werden. Das Verfahren macht die in tropischen Gegenden schwer anwendbaren Extraktionsmethoden überflüssig und führt zu harzfreien Produkten in guter Ausbeute. **(D. R. P. 165 997.)** Nach **C. Beadle** und **H. P. Stevens** neigen vulkanisierte Kautschukwaren, die

aus mit Ätznatron oder Soda koaguliertem Kautschuk bereitet sind, zum Verderben und sind daher minderwertig. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 474.**)

Über Abscheidung des Kautschuks aus dem Milchsafte durch Zusatz von Alkali und Ausfällung mit Schwermetall- oder Erdalkalisalzen siehe **D. R. P. 259 253.** Zweckmäßig setzt man den Milchsäften neben Entfärbungsmitteln und antiseptischen Stoffen auch noch Seife, Eiweißstoffe oder dgl. Emulgierungsmittel zu, die die feine Verteilung der Agenzien bewirken. Das Koagulationsverfahren des Hauptpatentes kann nach der Zusatzpatent-Anmeldung auch auf Mischungen der Hemiterpene mit Kautschukmilch oder anderen Emulgierungsmitteln, wie z. B. Eiweißstoffen, bzw. auf Mischungen der Hemiterpene mit Kautschukmilch und mit Eiweißstoffen übertragen werden. Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß auch die Hemiterpene von kleiner Molekulargröße während der Polymerisierung der Milchsäfte sich zu Molekülen von der Größe jener des Kautschuks zusammenballen. Der Vorgang erfolgt jedenfalls in der Weise, daß gewisse, in den Milchsäften vorhandene Kontaktkörper, und zwar besonders in alkalischer Lösung, die Polymerisation bewirken. (**D. R. P. Anm. C. 23 221, Kl. 39 b.**) Man erhält so den koagulierten Gummi frei von zersetzlichen Eiweißstoffen und frei von sauren Bestandteilen als ein haltbares, weder klebrig noch hart werdendes nerviges Produkt von guter Vulkanisierfähigkeit. (**D. R. P. 259 253.**) Nach dem Zusatzpatent verwendet man statt des Alkalis und der Erdalkali-, Erd- oder Schwermetallsalze beliebige Komponenten, die unter Bildung wasserunlöslicher Niederschläge aufeinander einwirken und denen man, falls sie neutral sind, geringe Mengen eines Alkalis zusetzt. Verwendbar sind für diesen Zweck Wasserglas, Borax, Trinatriumphosphat oder Natriumsulfat und ein Erdalkali-, Erd- oder Schwermetallsalz in beliebiger Reihenfolge, ebenso führt auch Kohlensäure zum Ziele. Das aus dem gefällten Kautschuk sich abscheidende Serum kann man zum Koagulieren neuer Milchsäfte benützen. Man versetzt beispielsweise 1 kg Kickxiamilch mit 85 ccm einer 25proz. Chlorcalciumlösung oder außerdem mit 20 ccm einer 20proz. Trinatriumphosphatlösung und neutralisiert in ersterem Falle mit 60 ccm einer 10proz. Alkalilösung, während bei Anwendung der Phosphatlösung die Milch vorher neutralisiert wird. Falls die Koagulation nach 20 Minuten nicht eingetreten sein sollte, fügt man noch 10 ccm Alkalilösung zu. (**D. R. P. 280 848.**)

Zur Milchsaftkoagulation bedient man sich alkalischer Salze (Alkalipolysulfide), die beim folgenden Zusatz der die Koagulation des Kautschuks bewirkenden Säuren oder sauren Salze Schwefel abgeben. Man kann nach einer anderen Ausführungsform des Verfahrens auch noch andere alkalische Salze, z. B. Alkaliphenolate allein oder in Mischung mit Formaldehyd zusetzen und erhält, wenn man schließlich den koagulierten Kautschuk mit Wasser neutral wäscht, ein steriles, von Eiweißstoffen freies, sehr elastisches und nerviges Produkt, das schon ausgefällten Schwefel beigemischt enthält, wie man ihn so innig der Masse im Walzwerk nicht einzuverleiben vermag. Das hindert natürlich nicht, daß dem Produkt vor der Vulkanisation weitere Schwefelmengen beigesetzt werden. (**D. R. P. 272 995.**)

Andere Verfahren der Koagulierung des Kautschukmilchsaftes sind ferner z. B. in **F. P. 450 452, 421 650** und **Zusatz Nr. 16 662, 450 561** usw. beschrieben.

15. Organische Lösungsmittel. Gase.

Bei der Koagulation der Milchsäfte verschiedener Euphorbiaceen bewährte sich unter zahlreichen versuchten Mitteln (organischen und anorganischen Säuren, Lauge, Phenolen und Salzlösungen) nur der Alkohol oder an seiner Stelle als wesentlich billigeres Agens einer 1—2proz. Tanninlösung. (**A. Zimmermann, Der Pflanzer 7, 742.**)

Nach **E. P. 10 056/1910** wird der Milchsaft, um ihn zu koagulieren, in dünnem Strahle in ein Gemisch von Methyl- und Äthylalkohol eingegossen.

Nach einem neuartigen Verfahren koaguliert man den Milchsaft unter Luftabschluß im geschlossenen Gefäß durch zwölfstündiges Stehenlassen mit einer Mischung von Wasser, Äthyl- und Amylalkohol, behandelt das Koagulat dann 30 Minuten mit der Lösung von Isopren, Dipenten und Butadien in Fuselöl und schließlich während 20 Minuten in einem Schwefeldioxydreduktionsbade. Das in den Eigenschaften besonders hervorragende Produkt entsteht in einer die normale Ausbeute um 10% übersteigenden Menge. Über die theoretischen Grundlagen dieses von **Ilcken** angegebenen Prozesses siehe das Referat in **Zentr.-Bl. 1920, II, 494.**

Zur Zerlegung von Rohkautschuk in wertvolle und minderwertige Anteile bedient man sich eines Gemisches von Lösungsmitteln wie, z. B. Chloroform und Alkohol oder Benzol und Alkohol, Benzol und Aceton, Schwefelkohlenstoff und Aceton usw., von denen das eine den Kautschuk löst und das andere ein Lösungsmittel für die Harze darstellt. Man setzt das Gemisch so zusammen, daß neben den Harzen ein vorher zu bestimmender Teil des Kautschuks mit aufgelöst wird, während die wertvollen Teile des Gummis als weiche Masse unaufgelöst zurückbleiben. Der Prozeß wird vorher analytisch ausgearbeitet. (**D. R. P. 229 386.**)

Nach **D. R. P. 258 899** koaguliert und desinfiziert man den Saft des Gummibaumes am besten durch Zusatz von 25proz. wässerigem Holzessig.

Oder man löst zur Kautschukgewinnung 100 Tl. der Ausscheidungen kautschukmilchhaltiger Pflanzen (Apocinaceen, Artocarpaceen, Euphorbiaceen, Sapoteen, Lobeliaceen, Asclepiadeen) in 150 Tl. Benzol, setzt zur Begünstigung der Polymerisation 5 Tl. Eisessig zu, erhitzt im Druckkessel 4 Stunden auf 140—150°, filtriert durch ein feines Sieb, wobei evtl. noch Benzol

hinzuzufügen ist, um die zum Filtrieren geeignete sirupartige Konsistenz zu erhalten, und gießt das Filtrat in Alkohol, um die elastische polymerisierte Substanz niederzuschlagen, die man sammelt und nochmals mit Alkohol wäscht. **(D. R. P. 268 630.)**

Ebenso geeignet wie Essigsäure ist zur Koagulation des Milchsaftes Zuckerlösung, der man zur Verhütung des Verfärbens oder Schleimigwerdens der Kautschukoberfläche etwas Bisulfit zusetzt. **(O. de Vries,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 141.)**

Die Abscheidung von Kautschuk aus Kautschukmilch kann auch durch Zerstäuben der letzteren in der Atmosphäre eines Koagulierungsgases stattfinden. **(D. R. P. 259 721.)**

Zur Aufarbeitung von Rohkautschuk behandelt man ihn mit Anilin unter Zusatz eines die Temperatur niedrig haltenden Mittels, das den Kautschuk nicht löst und fällend auf die Kautschuksubstanz wirkt, also z. B. Wasser, Aceton oder Alkohol. Man erwärmt das Gemenge nun auf eine Temperatur unterhalb des Kautschukschmelzpunktes und extrahiert so auch aus sehr harzreichen Rohstoffen die öligen, wachs- oder harzartigen Verunreinigungen, filtriert die Anilinlösung ab und behält den Kautschuk zurück. Bei der Guttaperchareinigung löst sich auch die Gutta in dem Anilin und kann dann durch Abkühlung der Lösung oder durch ein Fällmittel gewonnen werden, während die Anilinlösung durch Wasserdampfdestillation vom Anilin befreit wird. **(D. R. P. 195 230.)** Nach dem Zusatzpatent setzt man dem zur Extraktion der Rohgummiarten bestimmten Anilin zum Zwecke völliger Auflösung von Eiweiß-, Schleim-, Farb- und Bitterstoffen und zur Erzielung hellgefärbter Trennungsprodukte alkalische oder erdalkalische Laugen zu. Auch aus Guttapercha- oder Balataarten erhält man so mit Lösungen von Ätzalkalien, Carbonaten, Ammoniak oder Erdalkalien und Anilin hellere, hochwertige Produkte und wesentlich hellere Harze als Nebenprodukte. **(D. R. P. 231 239.)**

16. Rohkautschuk (Guttapercha) reinigen, bleichen, verbessern. Jelutongaufarbeitung. Kautschukharze.

Zum Reinigen von Rohkautschuk fügt man dem als Extraktionsmittel dienenden Amylalkohol zwecks Herabsetzung seiner Siedetemperatur und dadurch zur Schonung des Materials Wasser zu, das, wenn auch mit dem Lösungsmittel nicht mischbar, dessen Lösekraft doch nicht vermindert. **(D. R. P. 188 981.)**

Ein Verfahren der Extraktion von Rohkautschuk, bei dem der während der Operation in flacher Schicht ausgebreitete und in dieser Lage festgehaltene Rohkautschuk mittels flüssiger, dicht unter ihrem Siedepunkt gehaltener Lösungsmittel im Kreislauf behandelt wird, so daß durch die Verringerung der Extraktionsdauer und Erniedrigung der Extraktionstemperatur ein Produkt besserer Qualität als sonst erhalten wird, ist in **D. R. P. 193 224** beschrieben.

Zur Entfernung des Harzes aus Kautschuk und Guttapercha bedient man sich des Ricinusöles als Extraktionsmittel und erhält so in schnell verlaufendem Verfahren sehr reines Kautschukmaterial, das nur noch mit wenig Alkohol vom Ricinusöl befreit zu werden braucht, und in der Ricinusöl-Harzlösung ein für die Seifenfabrikation wertvolles Produkt. **(Th. Schopper, Gummiztg. 30, 601.)**

Klebrige Kautschukarten werden nach **D. R. P. 329 171** leicht walzbar, wenn man sie auf mehr als 100° erhitzt und die Masse gleichzeitig wäscht und knetet.

Zur Erleichterung der Gummiextraktion aus den Blättern und Zweigen des Guttaperchabaumes behandelt man das Material vorher mit einer 3 proz. Alkalilauge unter Druck bei höchstens 110°, bringt so einen großen Teil der Pflanzensubstanz zur Lösung und erleichtert das folgende Eindringen des Toluols oder Benzols. **(D. R. P. 83 092.)**

Zur Bleichung der Guttapercha löst man sie in der 20fachen Menge heißen Benzols, schüttelt die Benzolösung mit Gipsmehl, läßt absetzen und fällt die hellgelbliche abgezogene Lösung mit Alkohol. Die ausgefallene weiße, weiche, zähe Masse wird gesammelt, in einem Porzellanmörser gut durchgeknetet und in Stängelchen oder Platten geformt. **(Dingl. Journ. 166, 320.)**

Zum Bleichen von Guttapercha legt man das mit Aceton entharzte und aus Xylol mit Alkohol umgefällte Produkt in eine elektrolysierte Kochsalzlösung ein, die im Liter 18 g freies Chlor enthält, wäscht das Produkt dann mit ammoniak- oder bisulfithaltigem Wasser, trocknet und zieht die Masse zu reinweißen dünnen Blättern aus. **(Zentr.-Bl. 1920, IV, 17.)**

Zur Reinigung von Balata entzieht man ihr die Harze mittels eines Lösungsmittels und befreit die zurückbleibende Masse durch mechanische Behandlung von den Verunreinigungen. **(A. P. 1 406 654.)**

Zur Verbesserung der Plastizität und Klebkraft schlechtlöslicher natürlicher Rohkautschuksorten, Guttapercha oder Balata erhitzt man das mit 10—20% Phenol verknetete Rohprodukt im Rührautoklaven 3—6 Stunden auf 135°, knetet dann die Masse zur Entfernung und Rückgewinnung des Phenoles bei erhöhter Temperatur, bis sie homogen ist, und setzt das Produkt frischem Weich- oder Hartgummi oder deren Lösungen zu. **(D. R. P. 323 732.)**

Das Jelutongharz (Pontianac) wird nach **Gummiztg. 26, 460** aus dem Naturprodukt, in dem es neben 8—15% Kautschuk in der Menge von 25—40% enthalten ist, in ähnlicher Weise wie der Kautschuk gewonnen. Man extrahiert das Harz z. B. mit Aceton oder anderen Lösungs-

mitteln, in denen der Kautschuk selbst unlöslich ist. Ameisensäureester, Äthylacetat und ähnliche Lösungsmittel sind jedoch unverwendbar, da sie nur geringe Lösungsfähigkeit für die Harze besitzen. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 474.)**

Um Jelutong versand- und lagerungsfähig zu machen, entfernt man aus dem Material zuerst den größeren Teil, jedoch nicht alles Wasser (da das Produkt sonst bröcklig wird) durch Pressen, erwärmt den Preßrückstand unter Vermeidung weiterer Wasserverluste, formt die Stücke und überzieht sie mit einer schließlich zu härtenden Gelatineschicht. **(D. R. P. 206 222.)**

Nach **D. R. P. 254 703** kocht man harzhaltigen Rohkautschuk (z. B. Jelutong) zur Gewinnung reiner Ware mit demselben Gewicht o - Kresol (auch Phenol, Naphthol, Kreosot und ähnliche Körper sind anwendbar) und einer je nach dem Feuchtigkeitsgehalt des Rohmaterials zu bemessenden Wassermenge (zur Nebenextraktion von Eiweiß-, Farb- und Schmutzstoffen), während 2 Stunden am Rückflußkühler unter beständigem Rühren und wiederholt das Verfahren, bis der Gummi nach Entfernung der wässerigen Phenolbrühe den gewünschten Reinheitsgrad zeigt. Der reine Kautschuk wird dann gewaschen und kann direkt verarbeitet werden. Vgl. **D. R. P. 272 995.**

Zur Entfernung der Kautschukharze erhitzt man 100 kg des Rohmaterials (z. B. Jelutong) 5 Stunden mit 500 kg Pyridinbasen, 15 kg rohem o-Kresol und 15 kg Wasser auf 80—85°. **(E. P. 6445/1911.)** Vgl. **F. P. 427 173.**

Zur Herstellung von Linoleumzement, Lacken, Firnissen und Ölfarben verwendbare Kautschukharzlösungen erhält man nach **E. P. 10 947/1912** durch Erhitzen des geschmolzenen Abfallproduktes der Kautschukextraktion für sich oder in Lösung auf 200° unter gleichzeitiger Behandlung mit einem Luft- oder Sauerstoffstrom.

Das Jelutong-(Pontianak-)harz ist äußerst widerstandsfähig gegen Alkalien und gilt als unverseifbar. Durch anhaltendes Erhitzen wird es dadurch, daß sein Gehalt an ungesättigten Verbindungen steigt, in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften wesentlich verändert. **(Gummiztg. 30, 281.)**

Nach **A. P. 999 708** erhält dieses sonst unlösliche Harz durch etwa einstündiges Erhitzen auf 312—320° unter Verlust von etwa 20% seiner Masse die Eigenschaft, in Benzin und Benzol leicht löslich zu werden; diese Lösung läßt sich dann wie eine normale Harzlösung in der Lackfabrikation allein oder besser noch als Zusatz zu anderen Harzlösungen verwenden.

Nach einem eigentümlichen Vorschlag von **R. Ditmar, Chem.-Ztg. 1913, 1239,** sollen sich die bisher kaum verwendbaren Kautschukharze von Art des Jelutong zur Herstellung von Schiffskörpern eignen, die sich nach Eindringen von Geschossen selbsttätig auf Grund der Elastizität des Materials wieder schließen.

Über Kautschukharze und ihre Verwendung als Harz-, Terpentinöl- und Erdöldestillationsersatzprodukte siehe **L. Klassert, Zeitschr. f. angew. Chem. 26, I, 471.**

17. Physikalische Eigenschaften des Handelskautschuks. Begleitstoffe.

Der Rohkautschuk hat hellgelbe, dunkelbraune bis schwarze Farbe, je nach seiner Beeinflussung durch Licht und Luft. Die beim Zerschneiden der Blöcke heller erscheinenden Schnittflächen dunkeln am Licht rasch nach.

Nach dem Bericht, den **G. St. Whitby** auf dem Kautschukkongreß in Batavia 1914 gab, wird die dunkle Färbung des Kautschuks, die übrigens seine Qualität nicht beeinflußt, durch ein Enzym verursacht, das bei der Koagulation durch Natriumbisulfit neutralisiert werden kann, wodurch man ein weißbleibendes Produkt erzielt. **(Gummiztg. 29, 533.)**

Der Geruch der verschiedenen rohen oder gereinigten Sorten bietet dem Fachmann ein gutes Unterscheidungsmerkmal; charakteristisch ist der „Rauch"geruch des Paraprodukts und der widerliche Geruch mancher afrikanischer Sorten.

Gereinigter Kautschuk ist ein guter Wärme- und Elektrizitätsisolator.

Von den mechanischen Eigenschaften des Kautschuks interessieren seine Dehnbarkeit, Zähigkeit, Zerreißbarkeit und Elastizität. Fabrikatorisch wichtig sind die Kohäsions- und Adhäsionskraft des Kautschuks. Seine Kohäsionskraft zeigt sich darin, daß frische Schnittflächen, aufeinandergepreßt und leicht erwärmt, sich zu unlösbarem Verband vereinigen (Herstellung der ersten Kautschukschläuche). Infolge seiner Adhäsionskraft haftet Kautschuk beim Aufpressen auf Gewebe fest an. Die Elastizität des Kautschuks ist nach allen Richtungen gleich und größer als bei irgendeinem bekannten Körper. Innerhalb des Temperaturintervalls von 4 bis 50° C beträgt die Dehnbarkeit eines Gummifadens das 7—8fache seiner Länge. Die Elastizität ist abhängig von der Temperatur; unter 40° C wird der Kautschuk brüchig, lederartig und spröde und verliert Adhäsion und Kohäsion an frischen Schnittflächen; in flüssige Luft getaucht (—180°) wird er glashart und zerspringt beim Aufschlagen. Durch allmähliches Erwärmen des abgekühlten Kautschuks bis auf 40° erhält er allmählich seine alten elastischen Eigenschaften wieder zurück. Bei etwa 100° wird der Kautschuk klebrig und schmierig; entzündet brennt er mit stark rußender Flamme.

Scharfen Schmelzpunkt zeigen die Kautschuksorten nicht. Je unreiner ein Produkt, je niedriger die Stufe seiner Polymerisation, desto niederer liegt der Punkt seiner Verflüssigung. Oberhalb 180° polymerisiert und schmilzt jeder Kautschuk zu einer dicken Flüssigkeit. Erhitzt man weiter, bis zur Destillation, so geht ein Gemisch von aliphatischen und aromatischen

Kohlenwasserstoffen als Rohkautschuköl, „Kautschukin", über. Durch Fraktionierung dieses Rohkautschuköles erhält man Kautschin, Trimethyläthylen, Isopren, Terpen und Polyterpene. **Bouchardat** erhielt aus 5 kg Parakautschuk: 250 g Isopren C_5H_8 (Siedepunkt 37—38°, spez. Gewicht 0,68); 2 kg Kautschin $C_{10}H_{16}$ (Dipenten). (Siedepunkt 171°, spez. Gewicht 0,84) und 600 g andere, bei über 360° C übergehende Produkte.

Für Gase hat Kautschuk eine sehr geringe, aber mit der Temperatur wachsende Durchdringbarkeit, die von der Beschaffenheit und Reinheit des Kautschuks und Gases abhängig ist. Besonders werden schlechte, harzreiche Kautschuksorten vom Luftsauerstoff allein, rascher unter Mitwirkung von Licht und Sonnenwärme durch Oxydation an der Oberfläche zersetzt und schmierig. Reinere Kautschukware verändert sich zwar auf dem Transport zur Verarbeitungsstelle oberflächlich, aber da keine Gewichtszunahme festgestellt werden kann, dürfte eine Oxydation des Kautschuks nicht in Frage kommen. Sicher ist, daß die Einwirkung des Lichtes und Luftsauerstoffes auf das Naturprodukt abhängig ist von seiner botanischen Herkunft und von der Abwesenheit von Begleitsubstanzen.

Verunreinigende Begleitstoffe des Rohkautschuks sind mineralische Bestandteile, Eiweißstoffe, Kautschukharze und Wasser.

Trotz sorgfältigen Waschens enthält jeder Kautschuk 0,1—0,8% mineralische Stoffe in Form unlöslicher Salze, deren Basen nicht immer im frischen Milchsaft enthalten sein müssen, sondern im Laufe der Kautschukgewinnung von außen (durch den Boden) oder durch die bei der Koagulation verwendeten Reagentien hinzukommen können.

Kleine Mengen Eiweißsubstanzen können durch Lösen des Kautschuks und Wiederausfällen entfernt werden.

Einen nicht unbeträchtlichen Prozentgehalt erreichen die sog. Kautschukharze, die entweder aus der Pflanze selbst stammen, auch betrügerischerweise oder aus Unkenntnis dem Milchsaft beigemengt werden. Der natürliche Harzgehalt wechselt mit der Kautschuksorte von 1,3% (Parakautschuk) bis 63,9% (Afrikasorten), die Bestimmung erfolgt durch Lösen in 95% Alkohol nach dem Verfahren von **Weber**. Chemisch sind die Kautschukharze als Oxydationsprodukte der Kautschukkohlenwasserstoffe anzusehen, die löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sind. Da Aceton den Rohkautschuk nicht löst, kann dieses Solvens zur Trennung der Begleitharze vom Kautschuk verwendet werden. Charakteristisch ist die Leichtigkeit, mit der Harze große Mengen Schwefel addieren.

Guter, frischer Kautschuk enthält 0,5% alte, harte Ware 5—10% Wasser, das erst bei über 100° C entweicht.

Über den Einfluß verschiedener chemischer Substanzen auf die physikalischen Eigenschaften des Kautschuks (Natriumsulfit, Formaldehyd, Soda, Natriumbisulfit, -hyposulfit, -acetat und Schwefeldioxyd) siehe **O. de Vries, Caoutchouc et Guttap. 1918, 9645.**

18. Chemische und Löslichkeitseigenschaften des Handelskautschuks.

Der handelsübliche Rohkautschuk enthält alle nicht flüchtigen Bestandteile des Latex, bei nicht sorgfältiger Trocknung viel Wasser und die gesamten unlöslichen organischen Substanzen. Die wichtigsten chemischen Eigenschaften des Kautschuks sind seine Oxydierbarkeit durch Luft oder Schwefelsäure, destruktive Lösung der Substanz durch konzentrierter Salpetersäure, Verwandlung in ein alkohollösliches Produkt durch Behandlung mit Chromsäure, Persulfaten und Peroxyden, Depolymerisation durch Permanganate, Hitze und Kneten, Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien, Verbindung mit Schwefel und deren Halogenderivaten (Vulkanisation), Löslichkeit in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Terpentinöl, Fetten und ätherischen Ölen, Paraffin- und Benzolkohlenwasserstoffen. Über 180° lösen Kautschuk (unter teilweiser Zersetzung) Phenole, Naphthalin, Kresol, Mineralöle und Nitrobenzol. Nicht flüssig löslich ist Kautschuk in Wasser, Alkohol und Aceton; doch nimmt er entsprechend seiner kolloidähnlichen wabenartigen Struktur beträchtliche, schwer entfernbare Mengen Flüssigkeit (Wasser bis zu 26%) auf und bildet mit ihr feste Lösungen. Dabei vergrößert sich das Volumen bis zu 16%, die Farbe wird heller und die Festigkeit der Masse nimmt ab. Absoluter Alkohol wird bis zu 108% des Blockgewichtes unter etwa 10% Volumenvergrößerung adsorbiert.

Von den sog. Lösungsmitteln lösen am besten in absteigender Reihe: ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff mit 6% konzentriertem Alkohol, 90% Handelsbenzol, reines Xylol, Terpentinöl und reiner Schwefelkohlenstoff. Bemerkenswert ist die Verschiedenheit der Löslichkeit der Handelskautschuksorten in den angeführten Solventien, die nicht unbedeutend vom Wassergehalt der Ware abhängt.

Verdünnte Mineralsäuren greifen Kautschuk kaum an; konzentrierte Schwefelsäure zersetzt ihn unter Entwicklung schwefliger Säure in der Wärme vollkommen, in der Kälte härtet sie ihn oberflächlich. Konzentrierte Salpetersäure löst unter Gelbfärbung und Bildung von Stickstoff, salpetriger Säure, Kohlendioxyd, Oxalsäure und verschiedenen Nitroprodukten. Feuchtes Chlorwasserstoffgas bildet in eine Chloroformlösung von Kautschuk eingeleitet Polyprendihydrochlorid. Chlor und Brom machen ihn hart und brüchig; unter besonderen Bedingungen geben sie Additionsprodukte.

Ein durch vollständige Chlorierung des Naturkautschuks erhaltenes Produkt kommt unter dem Namen Duropren in den Handel. Es ist widerstandsfähig gegen Alkalien, Säuren und nitrose

Gase, eignet sich zur Herstellung von Isolierpapier, zum Kitten von Porzellan und zur Bereitung wasserstoffundurchlässiger Häutchen. **(Gummiztg. 1922, 1266.)**

Alkalien lösen besonders in alkoholischer Lösung lediglich die Kautschukharze, ohne die Grundsubstanz zu verändern.

Das Verhalten des Schwefels und seiner Halogenderivate wird später bei der Erzeugung geschwefelter oder vulkanisierter Kautschukprodukte besprochen werden.

Von größter Bedeutung für die Einsicht in den Aufbau des Kautschukmoleküls und die Analyse der Handelswaren ist die Kenntnis der Nitrosite, das sind die Einwirkungsprodukte von gasförmiger salpetriger Säure auf Kautschuklösungen und ferner die Anlagerungsprodukte von Brom und Sauerstoff (Ozon) an das Kautschukmolekül. Über diese Nitrosite, Bromide und Ozonide stammen die grundlegenden Arbeiten von **Weber, Harries** u. a.

Kautschukverarbeitung.

Vulkanisation.

19. Literatur. Theoretische Arbeiten.

Unter der großen Zahl von Arbeiten über dieses Gebiet seien z. B. genannt: **Henriques,** Vulkanisation des Kautschuks, **Chem.-Ztg. 1894, 701** u. **1155;** ferner **C. O. Weber, Chem.-Ztg. 1894, 837** und **Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 112** u. **142.**

Die zahlreichen Verfahren und Vorkehrungen zum Vulkanisieren des Kautschuks sind unter besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur tabellarisch zusammengestellt von **O. Kausch** in **Kunststoffe 1912, 363** u. **386.**

Theoretische Arbeiten zur Chemie des Kautschuks und seiner Vulkanisation von **D. Spence, J. Young, Wo. Ostwald** finden sich in **Z. f. Kolloide 10, 299** und **11, 28** bzw. **34.** Erstere bringen ferner Beiträge zur Chemie des Kautschuks: Art der katalytisch-chemischen Reaktion bei der Kautschukvulkanisation und Bildung der Verbindung ($C_{10}H_{16}S_2$) als Endprodukt jeder Vulkanisation mit Schwefel in **Z. f. Kolloide 13, 265.**

Weitere Beiträge zur Chemie des Kautschuks, Theorie der Vulkanisation und Kenntnis der Kautschukharze liefern **D. Spence** und **J. H. Scott** in **Z. f. Kolloide 8, 304,** ferner **9, 83;** vgl. auch **F. W. Hinrichsen** und **J. Marcusson** in **Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 29, 121** und ersterer und **C. Harries, ebd. 33, 407** bzw. **Ber. 49, 1196.** — Vgl. auch **F. W. Hinrichsen, E. Kindscher, D. Spence, E. Stern, H. Loewen** und **G. Bernstein** in **Z. f. Kolloide 11, 28, 34, 191** und **12, 84** u. **193** bzw. **Gummiztg. 27, 623** u. **744.**

Zur Frage der Kautschuk-Heißvulkanisation siehe auch die Bemerkungen zu den Veröffentlichungen von **C. Harries** und **F. Kirchhof** in **Kolloid-Z. 1920, 168.**

Eine übersichtliche Zusammenstellung über die Heiß- und Kaltvulkanisation des Kautschuks bringt ferner **E. Kindscher** in **Chem.-Ztg. 1921, 189** und **1922, 441.**

Die früheren theoretischen Ansichten über die Vulkanisation begnügten sich damit, die Einwirkung des Schwefels bzw. Schwefelchlorürs auf den Kautschuk als rein physikalischen Vorgang aufzufassen. Gegensätzlich dazu haben neuere Forschungen **(Weber)** unzweifelhaft erwiesen, daß der Vulkanisationsvorgang eine Reihe von Additionen des Schwefels oder von Schwefel und Chlor (bei der Kaltvulkanisation) an das ungesättigte Molekül des Kautschuks darstellt. **Weber** fand bei heißer Vulkanisation je nach dem Verfahren an chemisch gebundenem Schwefel 2,3—32,6%, beim kalten Vulkanisieren mit Schwefelchlorür 4,3—23,5% Schwefel. Diese Tatsache der chemischen Bindung des Schwefels im Kautschukmolekül ist besonders für das Problem der Entschwefelung gebrauchten, schon einmal vulkanisierten Kautschuks von Wichtigkeit. Es ist damit erwiesen, daß eine Herausnahme dieses chemisch gebundenen Schwefels aus dem Kautschukmolekül nicht ohne destruktive Zerlegung desselben möglich ist. Die sog. „Regenerierung" gebrauchten, vulkanisierten Kautschuks bleibt also ein physikalischer Vorgang.

Neben der für seine synthetische Darstellung wichtigen Beziehung zu seiner Grundsubstanz Isopren, ist die Entdeckung der eigenartigen physikalischen Veränderungen der Eigenschaften des Kautschuks durch Beigabe von Schwefel zum Rohprodukt von umwälzender praktischer Bedeutung geworden. Diese Veränderungen bestehen in einer Aufnahme von Schwefel in chemischer Bindung in das Kautschukmolekül. Je nach der Einwirkungsdauer, Höhe der Temperatur und Menge des zugeführten Schwefels nimmt der Kautschuk mehr oder weniger Schwefel auf **(Goodyear 1839);** dadurch erfährt das Produkt eine Erhöhung seiner Elastizität innerhalb weiter Temperaturgrenzen (bis über 150° C); es wird unlöslich in allen Rohkautschuklösungsmitteln und schließlich entsteht bei 50% Schwefelgehalt und 6—12stündiger Erhitzung auf 165° C der wertvolle hornartige, polierfähige Hartkautschuk (Ebonit).

Bemerkenswert ist, daß gleiche Mengen aufgenommenen Vulkanisationsschwefels bei der Verschiedenartigkeit der behandelten Rohkautschuksorten keineswegs Gleichheit des Vulkanisationsgrades bedingen. Ebenso lassen verschiedene Mengen Vulkanisationsschwefels in verschiedenen Sorten Kautschuk nicht notwendig Differenzen im Grade der Vulkanisierung erkennen. Zum Vergleich dieser Beziehungen führte **Weber** die Vulkanisationskoeffizienten ein, die den Prozentbetrag der gefundenen Prozentzahl Vulkanisationsschwefel auf diese gefundene Prozentzahl Kautschuk darstellt. Für Weichgummi ist er 4—15%, für Hartgummi 20—50%. Ein stabiles Produkt der ersten Vulkanisation des Kautschuks, also die Verhinderung des Alterns der Kautschukwaren, kann nur erreicht werden, wenn der Vulkanisationskoeffizient die Zahl 3 nicht überschreitet.

20. Technische Ausführung der Vulkanisation.

Sehr häufig bezeichnet man in den Patenten ein Gemenge als vulkanisierbar und versteht unter Vulkanisierung das Erhitzen einer beliebigen Substanz mit Schwefel (siehe z. B. **F. P. 416 644**). In Wirklichkeit ist die Vulkanisation des Kautschuks jedoch, wie erwähnt, ein Vorgang, der in der Anlagerung von Schwefel speziell an das Kautschukmolekül besteht.

Der Beginn der eigentlichen Kautschukindustrie datiert jedenfalls erst von dem Zeitpunkt, als man die Vulkanisierung, die Verbindung des Kautschuks mit Schwefel, erfand, denn nur mit Hilfe dieses Verfahrens ist es möglich geworden, die Elastizität, Festigkeit, Dichte und alle sonstigen Eigenschaften des Naturproduktes innerhalb weiter Grenzen zu verändern.

Die erste Kautschukvulkanisation vollzog, wenn auch unbewußt, **Jan van Geuns**, der im Jahre 1836 zum ersten Male eine Lösung von Kautschuk und Terpentinöl mit Schwefel erhitzte. **(W. P. Jorissen, Gummiztg. 29, 1296.)**

Technisch sind drei Verfahren der Vulkanisation in Anwendung: die Dampfvulkanisation, Vulkanisation in Formen in der Presse und im Schwefelbad. Bei letzterer Methode werden die geformten Gegenstände oder geschnittenen Platten in bei 110—115° C geschmolzenen Schwefel getaucht. Nach Bedarf wird der Gegenstand im Schwefelbad belassen, wodurch Schwefel allmählich eindiffundiert. Nach dem Herausnehmen wird die Oberflächenkruste abgekratzt und das Stück allmählich auf 120° C erwärmt, wobei der Schwefel chemisch gebunden wird. Bei der heißen Vulkanisation bestimmen angewandte Temperatur und Zeit die physikalischen Eigenschaften des behandelten Rohstoffes. Die jüngere Kaltvulkanisation nach **Parkes** (1846) arbeitet mit einer 1—2,5proz. Schwefelchlorürlösung in Schwefelkohlenstoff (Benzin, Benzol), in die die Gegenstände 1—3 Minuten getaucht und sofort bei mäßiger Wärme (25° C) getrocknet werden.

Bei der Kaltvulkanisation des Kautschuks bildet die Schwefelchlorürkonzentration von 0,3% die theoretisch notwendige Menge für die Umwandlung alles in einer 0,455proz. Kautschuklösung enthaltenden Kautschuks, wenn man die von **Hinrichsen** und seinen Mitarbeitern beschriebene Verbindung $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$ als völlig abgesättigtes Vulkanisat ansieht. Da nun das technische Vulkanisationsprodukt weniger Schwefel und Chlor enthält, muß es als eine Mischung dieser Verbindung mit unangegriffenem Kautschuk angesehen werden. **(G. Bernstein, Kunststoffe 2, 287.)**

Das beste Verhältnis zwischen Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff ist im allgemeinen 3 : 97 bis 6 : 94, doch lassen sich allgemein gültige Angaben nicht machen, da die Stärke der Einwirkung der schwefelnden Agenzien von der Art des Kautschuks und seiner Beimengungen abhängig ist.

Das Vulkanisationsverfahren wurde in der Folge modifiziert durch Beigabe von Bleioxyd als Schwefelüberträger und Verwendung der Sulfide der Metalle, Erdalkalien und Alkalien; ferner durch geringe Zusätze von Ätzkalk und Magnesia.

Nach einem von **J. Peachey** angegebenen Verfahren vulkanisiert man Kautschuk dort, wo die Heißvulkanisation nicht anwendbar ist, ferner zur Herstellung von Kautschukzementen, wasserdichten Papieren und zur Bereitung eines Ersatzes für oxydiertes Leinöl für die Linoleumfabrikation, in dünnen Schichten, in der Kälte (bei gewöhnlicher Temperatur) durch entstehenden Schwefel, den man durch abwechselndes Einwirkenlassen von Schwefeldioxyd- und Schwefelwasserstoffgas evtl. bei Gegenwart von Benzol (oder Naphtha) durch Einleiten der Gase in die Benzollösung des Kautschuks erzeugt. **(Kunststoffe 1921, 17.)**

Dieser Prozeß der Kautschukvulkanisation mit Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxydgas läßt sich nach **E. P. 162 429 (Zusatz zu 129 826)** beschleunigen, wenn eines der Gase oder beide unter Druck Anwendung finden.

Zur Herstellung einer Dichtungsmasse, die auch bei hohen Temperaturen elastisch bleibt, vulkanisiert man Kautschuk mit 50% Calciumsulfid und derselben Menge Calciumoxydhydrat (gelöschtem Kalk) bei 150°. Ein ähnliches Produkt erhält man aus 25 Tl. Alkalibisulfat, 50 Tl. Kalk und 100 Tl. Kautschuk. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 1165.)**

Nach **A. P. 1 406 197** vulkanisiert man Kautschuk durch Erhitzen mit Bariumthiosulfat.

Vorrichtungen zum Vulkanisieren von Kautschukgegenständen sind z. B. in **A. P. 1 118 503** und **1 118 504** beschrieben.

Zur Ausführung der Kautschukvulkanisation erhitzt man den Kautschuk zunächst einige Zeit auf Temperaturen unterhalb 100° und setzt ihn dann heiß einem zunehmenden Druck von etwa 11 kg aus, worauf schließlich unter Erhöhung der Temperatur auf etwa 130° die Vulkanisation beendet wird. **(A. P. 1 163 050.)**

In **E. P. 7914/1885** ist empfohlen zur Kautschukvulkanisation nur 3,5—5% Schwefel zu verwenden, dafür jedoch mit Dampf von 7—8 Atm. zu vulkanisieren.

Zur Kautschukvulkanisation arbeitet man in einer Flüssigkeit unter gleichzeitigem Zuleiten von Dampf unter Druck. **(A. P. 1 177 678.)**

Nach **D. R. P. 22 359** vulkanisiert man die aus Kautschuk und Schwefel hergestellten Gegenstände zur Erzielung gleichmäßiger Temperaturen in einem etwa 150° heißen Chlorcalciumbade.

Zum Vulkanisieren von Kautschuk taucht man den aus der Mischung mit Schwefel geformten Gegenstand in eine geschmolzene, leicht schmelzbare Legierung, bringt diese zum Erstarren, schmilzt das Metall nach der unter dem Druck des heißen festen Metalles erfolgten Vulkanisation durch schnelles Erhitzen und entfernt den vulkanisierten Gegenstand. **(A. P. 1 368 071.)**

Weich- und Hartgummifabrikate von besonderer Reinheit der Oberfläche erhält man dadurch, daß man Formung und Vulkanisierung der Kautschukmasse zwischen Blechen aus Aluminium vornimmt. **(D. R. P. 95 670.)**

Seltsamerweise vermag molekulares Selen trotz seiner dem Schwefel so ähnlichen Eigenschaften Kautschuk nicht in der gleichen Weise zu vulkanisieren, wohl aber verhält sich seine Halogenverbindung ähnlich wie Schwefelchlorür.

Die Kautschukvulkanisation mit amorphem Selen bei Gegenwart eines organischen Beschleunigers vollzieht sich bei der üblichen Temperatur von 135° in etwa der doppelten Zeit wie mit Schwefel und führt zu einem Produkt gleicher Zugfestigkeit und gleicher Dehnung. Da das so erhaltene Material bei gleichen elektrischen Eigenschaften gegen das Altern widerstandsfähiger zu sein scheint als die Schwefelprodukte, könnte die Selenvulkanisation technische Bedeutung gewinnen. **(C. R. Boggs, Zentr.-Bl. 1919, II, 430.)**

Nach **A. P. 1 364 055** vollzieht sich die Vulkanisation mit Selen glatt bei Gegenwart eines Amines als Beschleuniger.

21. Mischungszusätze, Kautschuk- und Schwefelvorbehandlung.

Ditmar, R., Mischungsbuch für die Kautschuk-, Guttapercha-, Balata-, Kabel-, Isolier- und Faktisindustrie. Leipzig und Wien 1917.

Über den Einfluß, den mineralische Stoffe auf die Eigenschaften des Kautschuks ausüben, findet sich ein Referat in **Kunststoffe 1912, 211.**

Zur Verbesserung seiner Eigenschaften werden dem Kautschuk mineralische und vegetabilische Zusatzstoffe, zu der Verbilligung der Waren Faktis beibegeben. Der bekannte Zusatz von Schwefel mit oder ohne Bleiglätte oder Magnesia als Vulkanisationsbeschleuniger erhöht, wie schon erwähnt, die Elastizität, Wärmebeständigkeit und Kohärenz des Kautschuks wesentlich. Zur Erhöhung der Festigkeit der aus Kautschuk hergestellten Waren werden mineralische Zugaben von Zinkoxyd, Lithopone, Schwerspat, Kreide, Kieselgur gemacht. Vegetabilische Stoffe, vor allem die schon erwähnte Balata aus dem Latex der Mimusops globosa (Sapotaceen) und der ebenfalls aus brasilianischen, afrikanischen oder australischen Sapotaceen stammende Murac, beeinflussen Dehnbarkeit und Zähigkeit des Kautschuks ebenfalls günstig. Zur Verminderung der Porosität des Kautschuks, Erhöhung seiner Wasserfestigkeit und besseren elektrischen Isolationsfähigkeit werden Asphalt, Bitumen und Teer verwendet. Verschiedene Färbung gibt Schwefel, der das bei 150° vulkanisierte Produkt in Mengen von 7—15% gelbbraun, bis 50% dunkelbraun bis schwarz färbt. Weichgummiwaren färbt man: Schwarz durch Ruß, Bleisulfide, Pech, Asphalt; rot verschiedener Tonung durch Antimonsulfid, Zinnober und Eisenoxyde; weiß durch Lithopone oder Zinkoxyd; grün durch Chromgrün. Zartere Farben geben fettlösliche Anilin- und Resinatfarben. Als Füllmassen, die nur eine Verbilligung der Ware keine Verbesserung bezwecken, kommen vor allem die Ölfaktise und der regenerierte Altgummi in Frage. Sie sind ebenso wie Teer, Pech, Wachs, Öl oder Harz als zähe, plastische, flüssige oder halbflüssige Produkte im Gegensatz zu den Kautschukfüllstoffen besser als Kautschuksverdünnungsmittel zu bezeichnen.

Neuerdings wird durch Verarbeitung aller Zusätze in der Kolloidmühle nach **Plauson** eine wesentlich innigere Mischung des Kautschukkolloids mit dem Zusatzkolloid erreicht. Die damit hergestellte kolloide Emulsion ist nach **Ditmar (Chem.-Ztg. 1921, Nr. 117, S. 943)** nach den üblichen Lösungs- und Filtriermethoden nicht mehr trennbar. Die für die Gummiindustrie sich ergebenden Vorteile sind: Erhöhung der Elastizität, raschere Bindung des Vulkanisationsschwefels und wesentliche Erhöhung der Lebensdauer der Gummiwaren.

Zur Vorbereitung des Kautschuks für die Vulkanisation werden die Felle mit Eisessig, Amylalkohol oder anderen Alkoholen unter Rückfluß erhitzt. Der Siedepunkt der Lösung wird durch Zusatz von Wasser auf 100° herabgedrückt. Die Harze werden aus der Lösung durch Dampfdestillation unzersetzt abgeschieden. **(A. P. 891 866.)**

Vor der Vulkanisation soll man den Rohkautschuk nach **A. P. 1 183 022** so lange walzen, bis die Platte eine runzelige Oberfläche zeigt.

Zur Vorbehandlung des Schwefels für Vulkanisationszwecke mahlt man ihn mit 3—4% Ätzkalk zu einem unfühlbaren Pulver. Solcher Schwefel behält beim Lagern unbegrenzte

Zeit seine neutrale, bzw. alkalische Reaktion und kann daher die Kautschukwaren nicht schädigen, wie es jeder reine Schwefel tut, da er sich auch bei gewöhnlicher Temperatur langsam zu Schwefelsäure oxydiert. Diese Oxydation und damit die Schädigung der Gummiwaren läßt sich auch nicht verhindern, wenn man den Gummimischungen zugleich mit dem Schwefel Calcium- oder Magnesiumoxyd zusetzt, da diese sich während der Walzenarbeit nicht so innig mit dem Schwefel verbinden können. **(C. O. Weber, Gummiztg. 1904, 343.)**

22. Anorganische Mischungszusätze (Ruß).

Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien setzt man den Kautschukmischungen seit langer Zeit Magnesia oder Kalk (etwa 3%) zu.

Nach **Gérard, Dingl. Journ. 154, 78** erhält man eine Kautschukmasse, die Temperaturen von 150—160° erträgt, auf folgende Weise: Man glüht gleiche Teile pulverisierte Kohle und Gips in einem geschlossenen Schmelztiegel, vermischt 2 Tl. der Masse mit 4 Tl. Kautschuk, setzt zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit evtl. noch 2 Tl. Ätzkalk zu und erhitzt das Ganze während 3—4 Stunden auf 150°. Ein weicheres, elastisches und geschmeidiges Produkt erhält man aus 100 Tl. Kautschuk, 50 Tl. Kalk und 25 Tl. Kalischwefelleber, während eine ebenfalls hitzebeständige, aber nicht so widerstandsfähige Masse durch Erhitzen von 100 Tl. Kautschuk, 50 Tl. Kalk und 5—10 Tl. Schwefel erhalten wird.

Nach **F. P. 448 108** ist es zweckmäßig, bei der Herstellung von Kautschukmischungen die Füllmittel vor der eigentlichen Kautschukbildung zuzusetzen. Man verknetet nicht vulkanisierten Kautschuk mit derselben oder doppelten Menge Terpentinessenz in der Kälte, setzt 20 bis 50% Gips oder ungelöschten Kalk hinzu, walzt mit kaltem Wasser zusammen und härtet die Masse mit kochendem Wasser.

Die Vulkanisierung von 9 Tl. Kautschuk mit 1 Tl. Schwefel bei Gegenwart von 9 Tl. Zinkweiß zur Gewinnung eines hellgefärbten Produktes schlug erstmalig **Johnson** vor.

Bei Versuchen, die **C. Beadle** und **H. P. Stevens** mit 100 Tl. Parakautschuk und 5 Tl. Schwefel nebst wechselnden Mengen von Zinkoxyd, bzw. Talkum ausführten, wurde festgestellt: 0,5% Zinkoxyd verbessern die physikalischen Eigenschaften des Kautschuks, was schon in dem Ansteigen des Gehaltes an gebundenem Schwefel um 0,26% zum Ausdruck gelangt. Bei größerem Zinkoxydgehalt werden, wenn auch in schwächerem Grade, bis zu einem Maximum die Eigenschaften des Kautschuks verbessert und zugleich steigt der Gehalt an gebundenem Schwefel weiter bis er in dem extremen Fall von 75% Zinkoxyd 2,81% erreicht. Talkum (Asbest) hingegen, das in der Menge von 40—70 Tl. infolge der größeren Volumvermehrung stärker härtend wirkt als ebensoviel Zinkoxyd verschlechtert die Eigenschaften des Kautschuks, dessen Zugkraft schon bei einem Zusatz von 5% deutlich abnimmt, wesentlich. Auch hier steigt mit der Menge des zugesetzten Talkums die Menge des gebundenen Schwefels. In anderen Gemengen aus 60 Tl. Para, 3 Tl. Schwefel und 37 Tl. Mineralstoffen (Zinkoxyd, evtl. z. Tl. ersetzt durch Magnesiumoxyd) zeigte sich die Erhöhung der Zugfestigkeit des Kautschuks um 120% bei Ersatz eines Teiles des ZnO durch MgO, und dementsprechend stieg auch der Gehalt an gebundenem Schwefel. Von dem Talkumbeispiel abgesehen bedeutet demnach die Zunahme des Gehaltes an gebundenem Schwefel zugleich eine Verbesserung der physikalischen Eigenschaften des Kautschuks. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1407.)**

Eine kolloidale, zum Füllen des Kautschuks verwendbare Siliciumverbindung kommt als Silurium in den Handel.

Nach **J. F. Green** wirken die im Asbest enthaltenen Oxyde des Magnesiums und Eisens bei Herstellung seiner Mischungen mit Kautschuk störend und es empfiehlt sich daher zur Gewinnung wesentlich wertvollerer Mischungen den Asbest vorher von diesen Oxyden zu befreien. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 249.)**

Magnesiumcarbonat verbessert Härte, Dehnbarkeit und andere physikalische Eigenschaften des Kautschuks in dem Maße steigend, als das lockere weiße Carbonat kolloide Eigenschaften hat. Krystallinisches Magnesiumcarbonat eignet sich darum als Kautschukmischbestandteil nicht. (Ref. in **Chem.-Ztg. Rep. 1922, 290.**

Statt des Magnesiumoxyds verwendet man nach **A. Dubosc (E. P. 18 497/1910)** mit Vorteil die Kieselgur als Mischbestandteil. Durch ihren Luftreichtum soll sie oxydierend auf den Schwefel unter Bildung von Schwefeldioxyd einwirken, so daß durch Wechselwirkung dieses Gases und des entstehenden Schwefelwasserstoffes die Bildung von kolloidalem Schwefel erfolgt, der die Vulkanisation günstig beeinflußt. Auch die sonstigen Eigenschaften der Kieselgur, ihre Porosität, geringe Dichte, hohe Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse und hohe elektrische Isolationsfähigkeit machen das Kieselpräparat zu einem geeigneten Kautschukfüllmaterial. **(Zentr.-Bl. 1920, II, 19.)** Vgl. **F. P. 422 527**: Erhöhung der Widerstandsfähigkeit des Kautschuks durch Vermischen mit Kieselsäure, Carborundum u. dgl. Pulvern.

Die vulkanisierbare Masse des **A. P. 1 440 455** setzt sich aus höchstens 25 Tl. Kautschuk, mindestens 60 Tl. Kieselgur, 5 Tl. Glimmer, 2 Tl. gelöschtem Kalk und 8 Tl. Schwefel zusammen.

Auch in einer Notiz in **Chem.-Ztg. 1921, 606** ist erwähnt, daß man in der Kautschukfabrikation das basische Magnesiumcarbonat immer mehr durch amorphe Kieselsäure ersetzt.

Als Mischung für Gummitransportwalzen eignet sich ein Gemenge von Kautschuk und Glaswolle. **(D. R. P. 292 808.)**

Neuerdings wird der kolloidale Bestandteil des Kaolins (bekannt unter dem Namen Catalpo) als Mischbestandteil in der Kautschukindustrie verwendet. Sogar 40% des Minerales vermindern die guten Eigenschaften des Kautschuks nicht, er wird im Gegenteil zugfester und elastischer und läßt sich leichter vulkanisieren. **(Zentr.-Bl. 1920, II, 695.)**

Als Füllmittel für Kautschuk eignet sich ein Tonpräparat, das man erhält, wenn man eine wässerige Tonpaste mit Soda, Kalk oder Ammoniak entflockt. Das getrocknete Präparat wird vor der Vulkanisation beigemischt. **(E. P. 153 343/1919.)**

Nach **E. P. 159 014** kann man Kautschuk durch Einverleibung großer Mengen Aluminiumhydroxyd unverbrennlich machen.

Über Anwendung der weißen Farbkörpergemische von Zink-, Titan- und Antimonoxyd in der Kautschukindustrie siehe **Chem. Ztg. Rep. 1923, 56.**

Nach **Turner, Dingl. Journ. 144, 23** vulkanisiert man Kautschuk mit 30% einer nach dem Erkalten pulverisierten Schmelze von je 5 kg Wismut und Blei mit 5 kg Schwefel.

Nach **E. P. 140 387** läßt sich die Vulkanisation mit nur 0,2—2% Schwefel ausführen, wenn man dem Kautschuk das Salz eines zwei- oder dreiwertigen Metalles, z. B. Zink und eine Dithiocarbaminsäure eines primären oder sekundären Amines zusetzt.

Nach **D. R. P. 3552** vulkanisiert man 3 kg Parakautschuk zur Gewinnung eines mit Fettstoffen nicht aufquellenden Produktes mit 0,2 kg Schwefel bei Gegenwart von 0,1 kg Bleiglätte, 3 kg Schlemmkreide und 0,5 kg Glycerin. Die Bleiglätte wirkt günstig, da sie den Kautschuk nur wenig verlängert, den Schwefelüberschuß fortnimmt und dadurch die Übervulkanisierung ausschließt, da sie ferner mit Kautschukharzen Bleiseifen bildet und so verhindert, daß die Harze auf den Kautschuk lösend einwirken, da schließlich das bei der Vulkanisation aus der Bleiglätte entstehende Sulfid ein energischer Wärmeüberträger ist, so daß die Vulkanisation schneller stattfindet. **(E. Schulze, Gummiztg. 1904, 749.)** Nach **C. Schwanitz, Dingl. Journ. 232, 292,** ist das Produkt völlig widerstandsfähig gegen Fette und Öle.

Nach **Ch. Heinzerling** und **W. Pahl, Verhandl. d. Ver. z. Bef. d. Gew.-Fleißes 1891, 391,** wird Kautschuk durch Zusatz von Bleioxyd zwar widerstandsfähiger gegen Säuren, Laugen, Öle und Leuchtgas, doch wird seine Isolierfähigkeit vermindert.

Die die Vulkanisation beschleunigende Wirkung des Bleioxydes beruht darauf, daß in den Mischungen, die Bleioxyd enthalten, im Gegensatz zu jenen mit anderen Mineralien eine höhere Temperatur herrscht, die ihrerseits durch die Reaktion zwischen Bleioxyd und Schwefelwasserstoff erzeugt wird. Der Schwefelwasserstoff entsteht durch die Einwirkung von Schwefel auf die Harze und Verunreinigungen des Kautschuks, sodaß in dem Maße als letztere verbraucht werden, die Beschleunigung der Vulkanisation durch das Bleioxyd abnimmt. Ähnlich wie Bleioxyd verhält sich Natriumsuperoxyd, das jedoch als vulkanisationsbeschleunigendes Mittel seiner die Kautschukwaren zerstörenden Wirkung wegen nicht in Betracht kommt, sodaß ein Ersatz für das giftige und verdunkelnd wirkende Bleioxyd bis jetzt fehlt. **(E. Seidl, Gummiztg. 25, 710 u. 748.)**

Die Bleiglätte bewirkt als Vulkanisationsbeschleuniger nach Untersuchungen von **H. P. Stevens** ein Ansteigen des Vulkanisationskoeffizienten bis zu einer gewissen Grenze, von der an der Koeffizient eine Verminderung erfährt, sobald der Bleiglättezusatz weiter gesteigert wird. Das günstigste Verhältnis ist dann erreicht, wenn soviel Schwefel vorhanden ist, daß er den Kautschuk vulkanisiert und die Bleiglätte zu Sulfiden und Sulfaten umsetzt; überschüssige Bleiglätte bewirkt, daß das Vulkanisat freien Schwefel enthält. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 524.)**

Um die Oberflächenverharzung von in heißer Luft vulkanisierten Kautschukwaren zu vermeiden setzt man der Masse während der Herstellung statt der sonst üblichen Bleiglätte, die die Gegenstände schwärzt, Sulfit oder Hydrosulfit oder hydroxylhaltige aromatische Stoffe (auch Chinon) oder andere Reduktionsmittel zu. **(E. P. 142 088.)**

Weiche und elastische Vulkanisate von großer Festigkeit und Dehnbarkeit erhält man aus natürlichem, synthetischem oder regeneriertem Kautschuk durch Zusatz von Sauerstoff abgebenden Verbindungen von Art der Metalloxyde oder -superoxyde zusammen mit Aminen oder Ammoniakverbindungen. **(D. R. P. 328 610.)**

Zur Herstellung weicher elastischer Vulkanisate setzt man dem natürlichen, künstlichen oder regenerierten Kautschuk 4% Schwefel und 10—15% Antimonpentoxyd zu und vulkanisiert 30 Minuten bei 3 Atm. Das Pentoxyd wirkt beschleunigend und zugleich färbend. **(D. R. P. 326 819.)**

Über den Zusatz von Ruß zu Kautschukmischungen berichtet **A. Dubose** in **Zentr.-Bl. 1920, IV, 19 und 670.** Am besten eignet sich im Gegensatz zum Teer- und zum Lampenruß infolge seiner Reinheit und feinen Verteilung nicht nur als Farbstoff, sondern auch als Zinkoxydersatz der Gasruß, der die Vulkanisationszeit herabsetzt, die Zugfestigkeit des Kautschuks erhöht, seine Dichte vermindert und das Endprodukt verbilligt, weil er während der Vulkanisation reduzierend wirkt, sodaß die Waren dann bei geringerem Gewicht und Volumen höhere Zugfestigkeit zeigen. Die so hergestellten Vollreifen und Autoschläuche sollen in Amerika konkurrenzlos gut erzeugt werden. Zur leichteren Verarbeitbarkeit des sonst stark stäubenden und schwer benetzbaren Gasrußes teigt man ihn vorher mit Petroläther an.

23. Organische Mischungszusätze (Cellulose und Kork).

Die in der Kautschukindustrie verwandten organischen Stoffe und zwar im besonderen Steinkohlenprodukte, sind: Küpenfarbstoffe, mit denen man die Waren färbt, unlösliche Azofarben,

die im Kautschuk gebildet werden, flüchtige Lösungs- und Verdünnungsmittel, pechartige Zusätze zu den Mischungen, Phenole, Naphthole als Koagulationsmittel, Aminobenzole als Vulkanisationsbeschleuniger, Ruß zum Schwarzfärben, Phenole und Aniline zur Regeneration und Steinkohlenteer zum Weichmachen der Regenerate. **(F. Dannerth, India Rupper Journ. 60, 609.)**

In **Hannov. Mitt. 1855, 294,** woselbst auch das **Ch. Goodyear**sche Verfahren der Kautschukvulkanisierung mit 50% Schwefel unter Zusatz von Schellack und gebrannter Magnesia beschrieben ist, finden sich auch Angaben über die Eigenschaften von Kautschukprodukten, die man aus Rohkautschuk, unterschwefligsaurem Blei, Zinkoxyd usw. herstellt.

Eine Kautschukmischung von besonderen Eigenschaften erhält man, wenn man 20% des bei 80° gebildeten plastischen Einwirkungsproduktes von Phenol, der gleichen Volummenge Formaldehyd und 5proz. Ammoniaklösung mit 40% Kautschuk, 7—8% Schwefel und einem Füllmittel 2 Stunden bei 135° vulkanisiert. **(E. P. 171 803.)**

Nach **F. P. 424 354** wird die Festigkeit des Kautschuks erhöht durch Vermischen des Milchsaftes mit Gummi arabicum, Schwefel, Talk, Eisenoxyd und Antimon.

Nach **D. R. P. 10 450** soll ein bei 127—160° mit Schwefel vulkanisiertes Gemisch von gleichen Teilen Campher und Kautschuk ein sehr dehnbares dauerhaftes Produkt geben.

Ein Zusatz von etwa 15% Paraffin schützt die fertigen Kautschukwaren zwar gegen den Einfluß der atmosphärischen Luft, er setzt zugleich jedoch die Widerstandsfähigkeit gegen Laugen herab. Ebenso wie Paraffin soll sich Glycerin verhalten. Um Kautschuk gegen Fette und Öle widerstandsfähig zu machen mischt man 3 Tl. des Rohgummis auf der Mischmaschine mit 3 Tl. Schlemmkreide, 0,1 Tl. Bleiglätte, 0,2 Tl. Schwefelblumen und 0,5 Tl. reinem Glycerin (1,23) und vulkanisiert die geformten Gegenstände in einem Glycerinbad unter der Einwirkung von Wasserdampf von 2 oder mehr Atm. Druck. **(Dingl. Journ. 232, 92.)**

Zur Verbesserung geringwertigen oder eiweißarmen Kautschuks vermischt man das Ausgangsmaterial im gewöhnlichen Mischwerk mit einem Kleister aus Eiweiß und Kalk, Magnesia oder äquivalenten Mitteln, zieht die Masse in dünne Platten aus und behandelt sie mit Rauch oder Gerbstofflösungen nach, wodurch die Kalk- bzw. Magnesiaverbindungen unlöslich gemacht werden. Man mischt z. B. einen dicken Kleister aus 15 Tl. gut entfettetem Eiweiß und 2 Tl. Ätzkalk oder 2 Tl. Magnesia usta mit wenig Wasser, der etwa zehnfachen Menge warm vorgekneteten und so plastisch gemachten Kautschuks zu. **(D. R. P. 273 482.)**

Zur Herstellung von Kautschukgegenständen mit Benutzung von Kautschuk und Hühnereiweiß verrührt oder verknetet man 25 Tl. einer mit Benzin- oder Benzolkohlenwasserstoffen aufgequollenen Rohgummilösung mit 75 Tl. frischem, von mechanischen Verunreinigungen, z. B. Eigelb, absolut freiem Hühnereiweiß, gießt die Emulsion in eine Form, zieht die Masse dann nach etwa eintägigem Stehen heraus, dreht sie um, läßt abermals 24 Stunden stehen und verknetet das dann in bekannter Weise getrocknete Produkt zur evtl. heißen Vulkanisation im Mischwerk mit der entsprechenden Menge Schwefel. Die erhaltenen Gummiersatzprodukte zeichnen sich durch große Druckfestigkeit und Nervigkeit aus. **(D. R. P. 279 271.)**

Zur Herstellung von Gummiwaren, die der Einwirkung von Dampf unmittelbar ausgesetzt werden können, setzt man der Gummimasse während der Verarbeitung bis zu 10% (im Mittel $^1/_2$—5%) Naphthalin zu. Im Gegensatz zu der sonst üblichen Art der Verarbeitung von Kautschuk mit geschmolzenem Naphthalin braucht man hier nur geringe Mengen des Kohlenwasserstoffes, die bei den niedrigen Arbeitstemperaturen nicht störend wirken, vorausgesetzt, daß die Luft während der Verarbeitung möglichst ausgeschaltet wird. Statt des Naphthalins kann man auch den Naphthalinschwefel des **D. R. P. 192 815** verwenden. **(D. R. P. 214 518.)**

Zur Herstellung von Kautschukmischungen vereinigt man den Kautschuk unter Vermittlung von Halogennaphthalinen mit Schwefel zu einer festen Lösung, die man gegebenenfalls vulkanisiert. Die Halogennaphthaline erleichtern die Vulkanisation und führen zu Produkten, die sich durch bedeutende elektrische Isolationsfähigkeit auszeichnen und daher zur Herstellung von Drähten, Kabeln, Lacken und isolierenden Überzügen für Metall eignen. Die Produkte sind auch gegen Chemikalien widerstandsfähig, bilden gute Kittmaterialien zum Vereinigen von Metall mit anderen Stoffen und sind wegen ihres Gehaltes an Chlornaphthalin schwer entflammbar. Man mischt z. B. 100 Tl. Kautschuk mit 100 Tl. Chlornaphthalin oder höher halogenisierten Naphthalinen, läßt die erhaltene Mischung etwas abkühlen und setzt dann erst 75 Tl. Schwefel zu, worauf weitergemischt und 2 Stunden bei 150° vulkanisiert wird. Eventuelle Füllstoffe werden zweckmäßig nach Zusatz des Schwefels beigefügt. **(D. R. P. 277 549.)**

Nach **A. P. 1 440 961—964** vulkanisiert man Kautschuk unter Zusatz von Schwefel, Zinkoxyd, Paratoluidin und Zinkbutylxanthogenat.

Als Zusatzstoffe zu Kautschukmischungen eignen sich die öligen und harzigen Produkte, die man aus Benzyl- oder Xylchlorid und Naphthalin oder Teeröl oder dessen Bestandteilen erhält. **(D. R. P. 303 224.)**

Nach **A. P. 1 364 732** setzt man dem Kautschukgemisch vor der Vulkanisation Dichloranilin zu.

Nach **D. R. P. 301 757** kann man die Elastizität von Vulkanisaten künstlicher Kautschuksorten erhöhen, wenn man ihnen neben 10% Schwefel 2% Aldehydammoniak und 10—25% Petroleum zusetzt.

Zur Erhöhung der Elastizität von Kautschukvulkanisaten setzt man ihnen nach **D. R. P. 332 847** Aryl- oder Aralkyläther zu.

Einen als Zusatz während der Kautschukverarbeitung dienenden Stoff erhält man durch inniges Verrühren eines Gemenges von Rüböl, Graphitpulver, Schwefelchlorür und Schwefelsäure bei 45°. Das Produkt wird zuerst mit Wasser und dann mit einer Alkalilösung ausgewaschen. (**D. R. P. 122 273.**)

Um das Hart- und Brüchigwerden von Kautschuk und Guttapercha zu verhindern, setzt man dem Material nach **D. R. P. 97 113** durch Gerbsäure oder Formaldehyd unlöslich gemachten Leim und in Terpentin oder Benzol gequellten Faktis zu.

Die Kautschukmischung des **E. P. 172 398** enthält auf 15 Tl. Parakautschuk, 15 Tl. gewöhnlichen Kautschuk, 13 Tl. Schwefel, 9 Tl. Zinkweiß und 1,5 Tl. Magnesiumcarbonat etwa 22% der ganzen Masse Benzol.

Kautschukmischungen für Spezialzwecke erhält man durch Mischen von lufttrockenem Leim mit Rohkautschuk zwischen höchstens 150° heißen Mischwalzen. Der Leim soll auch als Träger z. B. für Schwärze dienen, die man dem Kautschuk nicht direkt, sondern zusammen mit Leimlösung einverleiben soll. (**E. P. 161 482** und **161 483.**)

Besonders nervige Kautschukmischungen erhält man nach **D. R. P. 262 563** durch Verkneten eines Gemenges von 4 Tl. Parakautschuk, 1 Tl. gepulvertem Chlorleinöl und 20% des Ganzen Schwefel. Man vulkanisiert bei 120°. Die Faktisarten sind im Gegensatz zu den vorliegenden Produkten niedrig chlorierte, elastische, kautschukähnliche Stoffe (mit etwa 10% Chlor), während die neuen Präparate mehr wie 25% Chlor enthalten und harzähnlichen Charakter haben. Trotzdem eignen sie sich zur Herstellung gut vulkanisierbarer, sehr nerviger Kautschukmischungen.

Nach **Bode, Gummiztg. 1912, 867,** bewirkt ein Zusatz von 35% Naturasphalt zu dem zur Herstellung von Kautschukschläuchen dienenden Kautschukmaterial völlige Widerstandsfähigkeit dieser Schläuche gegen Essigsäure, während alle anderen Kautschukmischungen, die Faktis, besonders aber mineralische Beimengungen enthalten (Kreide, Zinkoxyd, Lithopon) in kurzer Zeit brüchig werden. Über die Wirkung von Asphalt- oder Teerzusätzen zu Kautschukmassen siehe **Gummiztg. 1900, 35, 52** und **69** und **1902, 694;** über die Wirkung eines Zusatzes von Ozokerit siehe **Dingl. Journ. 227, 212.**

Nach **D. R. P. 7626** setzt man dem Rohmaterial vor oder zugleich mit dem Zusatz der Schwefelblumen Cellulose zu und erhält so nach dem Vulkanisieren ein Produkt, das teilweise feuchtigkeitsdurchlässig ist und daher als Bekleidungsmaterial Verwendung finden kann.

Ein besonders widerstandsfähiges Produkt soll man nach **E. P. 8591/1910** erhalten durch Vulkanisieren eines Gemenges von Kautschuk und gut getrocknetem Korkschrot.

24. Vulkanisationsbeschleuniger allgemein.

Umfassende Arbeiten von **A. Dubosc** über Vulkanisationsbeschleuniger sind in **Zentr.-Bl. 1919, IV, 782 ff.** auszugsweise wiedergegeben.

Über Vulkanisationsbeschleuniger siehe **Gummiztg. 1916, 303—308** und **326—337.**

Ein Patentbericht über die Wirkung organischer Beschleuniger bei der Kautschukvulkanisation findet sich in **Kunststoffe 1920, 131.**

Durch die Auffindung der durch Aceton extrahierbaren sog. Verunreinigungen des Rohkautschuks, die als stickstoffhaltige, schwach basische, organische Stoffe erkannt wurden, und durch die Erkenntnis, daß diese Stoffe bei der Vulkanisation eine Hauptrolle spielen, wurde erst die Einführung der sog. Vulkanisationsbeschleuniger möglich.

Unter den stickstoffhaltigen und den harzigen Bestandteilen des Kautschuks wirken die ersteren ebenso wie auch künstlich zugesetzte Proteine vulkanisationsbeschleunigend, doch ist die Wirkung bei den verschiedenen Eiweißstoffen nicht gleichwertig. Casein tritt beispielsweise in dieser Eigenschaft gegenüber dem Pepton zurück, in noch höherem Maße das Kohlenhydrat Stärke. Die Entfernung des Proteins aus dem natürlichen Kautschuk scheint die Vulkanisation dann nicht ungünstig zu beeinflussen, wenn man Bleiglätte als Mischmaterial verwendet. Die Harze üben auf die Vulkanisiation keinen Enfluß aus, steigern jedoch die Dehnbarkeit der vulkanisierten Ware. (**H. P. Stevens, Zeitschr. f. Kolloide 14, 91.**)

Künstliche Vulkanisationsbeschleuniger sind eine große Zahl organischer Basen und stickstoffhaltiger Körper einfacher und komplizierter Zusammensetzung, die zum Teil außerordentlich kräftig wirken, wie z. B. 1% Chinin, das die Vulkanisationsdauer von mittels Acetons von jenen aktiven Bestandteilen befreitem Kautschuk von 4—5 Stunden auf 25 Minuten herabsetzt (8% Schwefel), zum Teil beeinflussen sie auch die physikalischen Eigenschaften des Kautschuks günstig, machen ihn zäher und veredeln ihn. (**D. Spence, Zentr.-Bl. 1919, II, 429.**)

Die Idee der Vulkanisationsbeschleunigung bzw. Oxydationsverzögerung durch Anwendung organischer Stickstoffverbindungen als sog. Elastifikatoren stammt, wie **Harries** in seinem Werk ausführt, von **Wo. Ostwald,** der die Nutzbarmachung der Verfahren in den Ansprüchen der **D. R. P. 221 310** und **243 346** [25[niederlegte.

Die katalytische Wirkung der sog. Vulkanisationsbeschleuniger hängt nach **R. Ditmar** nicht nur von der Kautschuksorte, der Menge und chemischen Art der Mischungsbestandteile und Katalysatoren, sondern auch von der Gegenwart anderer katalytisch wirkender Substanzen ab, die zum Teil schon im Kautschuk vorhanden, mit den zugesetzten Katalysatoren in Wechselwirkung treten, bzw. ihre Wirkung aufheben. Allgemein giltige Gesetze über die Beschleunigung

der Vulkanisation unter dem Einflusse katalytisch wirkender Stoffe oder der ultravioletten Strahlen lassen sich daher nicht aufstellen. Rein empirisch wurde gefunden, daß zu den anorganischen Vulkanisationsbeschleunigern außer den bekannten Mischungsbestandteilen Bleiglätte und Magnesia usta (Kalk beschleunigt übrigens die Vulkanisation nur ein Siebentel so stark wie Magnesia), auch Eisenoxyd, Manganoxyd, rotes Kupferoxyd, Ammoniumborat, Natriumamid und Alkali zählen; dazu kommen in neuerer Zeit von organischen Beschleunigern namentlich Piperidin, Methylpiperidin, Tetramethylendiamin, Methyltrimethylenimin, Phenylendiamin, Aldehydammoniak, Benzylamin, Chinosol, Anthrachinon und schwefelhaltige Chinoline, überhaupt Basen der cyclischen Reihe. **(Gummiztg. 29, 424.)**

Allgemein läßt sich sagen, daß organische Beschleuniger mit Methylengruppen nach Umsetzung mit Schwefel, wie sie während der Vulkanisation erfolgt, die besten Erfolge geben.

Nach **Eaton** sind die Beschleuniger, deren wichtigste im folgenden aufgezählt sind, keine wahren Katalysatoren, da sie während der Vulkanisation nicht ganz unverändert bleiben. Die wichtigsten Beschleuniger sind nach **A. Dubosc**: Diphenylharnstoff, Dimethylanilin, Tetrahydropyrrol, Aldehydammoniak, quaternäre Ammoniumbasen, p-Nitrosodimethylanilin, p-Phenylendiamin, Formin, Trimethylamin, Benzylamin, Formanilid, Piperidin (auch seine Abkömmlinge, z. B. das nach **D. R. P. 316 009** aus der Base und Schwefelkohlenstoff bei niedriger Temperatur in wässeriger Lösung erhaltbare piperidyldithiocarbaminsaure Piperidin), ferner Antipyrin, Guanidin, Chinolin, Anthrachinon und Naphthylamin, die zum Teil unter Phantasienamen wie Accélérène, Annet, Anvico, Vulcasan, Velosan, Vulcacit usw. bekannt sind. Diese organischen Vulkanisationsbeschleuniger, unter denen die Piperazinsalze und Dimethylaminabkömmlinge, besonders sein Dimethylaminothiocarbaminat, die wichtigsten sind, vermögen die Vulkanisationszeit um 66% herabzusetzen. **(Caoutchouc et Guttap. 16, 10 050 und 10 054.)**

Nach **A. Dubosc** beruht die Wirkung der organischen Vulkanisationsbeschleuniger auf der Entstehung von Thiocyansäure, die bei Vulkanisationstemperatur in Blausäure und Schwefel zerfällt, der im Gegensatz zu den gewöhnlichen zweiwertigen Schwefel sechswertig sein soll und daher 3 Mol. Kautschuk zu verbinden vermag. Die abgespaltene Blausäure soll als Katalysator wirken und wegen fortgesetzter Salzbildung in den Vulkanisaten nicht nachweisbar sein. Diese Theorie wird von **Dubosc** auch zur Erklärung der vulkanisationsbeschleunigenden Eigenschaften des Furfurols und der ähnlichen Handelsprodukte Vulkacol, Furfuramid, Furfurin und Furfuranilin herangezogen. **(Zentr.-Bl. 1920, IV, 718.)**

25. Einzelne Vulkanisationsbeschleuniger.

Nach **D. R. P. 221 310** läßt sich das Erhärten und Brüchigwerden von Kautschuk verlangsamen oder gänzlich aufheben, wenn man den Rohstoff (z. B. 10 kg Rohkautschuk) mit Basen, wie Anilin, Pyridin, Chinolin usw. (z. B. mit 450 g Anilin) überbraust. Man rührt kräftig durch, läßt 24 Stunden stehen und verarbeitet wie üblich. Man kann auch, um dieselbe Wirkung zu erzielen, schon beim Koagulieren des Milchsaftes z. B. 2% Chinolin zusetzen. Nach dem Zusatzpatent wirkt ähnlich wie das Chinolin eine 10proz. benzolische Dimethylanilinlösung **(D. R. P. 243 346)**. Diese Verfahren wurden wie im vorstehenden Kapitel erwähnt ist, Ausgangsmethoden für die Einführung basischer Vulkanisationsbeschleuniger.

Hierher gehört wohl auch das **D. R. P. 234 552**, nach dessen Angaben ein elastischer Fahrradreifenüberzug gewonnen wird durch Vulkanisierung eines Gemenges von 10 Tl. Kautschuk, 1 Tl. einer wässerigen, 22proz. Ammoniaklösung und 1 Tl. Schwefel unter Druck mit Hilfe von Wasserdampf bei höchstens 135°.

Nach **D. R. P. 265 221** und **Zusatz 266 619** setzt man den natürlichen oder künstlichen Kautschukarten zur Beschleunigung der Vulkanisation für 100 Tl. des Kautschuks und 10 Tl. Schwefel 1 Tl. Piperidin oder einen seiner Abkömmlinge zu und vulkanisiert während 15 Minuten bei 135—145° unter einem Druck von $3^1/_2$ Atm. oder während einer Stunde bei 120—125° und 2,75 Atm. Druck. Nach dem weiteren **Zusatz D. R. P. 269 512** kann man statt des Piperidins und seiner Abkömmlinge auch durch Zusatz von 1 Tl. des Additionsproduktes von Schwefelkohlenstoff und Dimethylamin zu 100 Tl. Parakautschuk und 10 Tl. Schwefel ein Produkt erhalten, das sich bei 130—135° in 15 Minuten vulkanisieren läßt. Man erhält z. B. aus 100 Tl. Parakautschuk, 10 Tl. Schwefel und 1 Tl. des Additionsproduktes von Schwefelkohlenstoff und Dimethylamin bei 130—135° (entsprechend 3 Atm. Druck) schon in 15 Minuten ein gut durchvulkanisiertes Produkt, während ohne jenen Zusatz die Vulkanisation 1 Stunde dauert.

Nach **E. P. 170 682/1920** verwendet man die Vulkanisationsbeschleuniger, z. B. 25 Tl. Piperidin, gelöst in 20 Tl. Schwefelkohlenstoff, mit einem Träger wie 100 Tl. Speckstein, Magnesiumcarbonat, Zinkoxyd oder kolloidalem Ton. 2% der gemahlenen und gesiebten Masse vulkanisieren den Kautschuk bei Gegenwart von 2% Schwefel und 2,5% Zinkoxyd in etwa 5 Minuten bei 130°.

Auch Hexamethylentetramin und Piperidyldithiocarbamat verkürzen die Vulkanisationsdauer, besonders bei Gegenwart von Zinkoxyd, schon in der Menge von 1% zugegeben, auf ein Siebentel der sonst nötigen Zeit. **(G. St. Witby und O. J. Walker, Chem.-Ztg. Rep. 1922, 18.)**

Die Verfahren der **D. R. P. 265 221, 266 119** und **269 512** angewendet auf das von **Kondakow** beschriebene Polymerisationsprodukt des $\beta\gamma$-Dimethylbutadiens führt bis zum Hartkautschuk. Man mischt z. B. 100 Tl. Kondakowsches Produkt mit 1 Tl. Tetramethylendiamin

und 50 Tl. Schwefel und erhält nach dreistündigem Erhitzen auf 143° ein vorzüglich ausvulkanisiertes hartgummiähnliches Produkt. **(D. R. P. 268 947.)**

Zur Vulkanisation von synthetischem Kautschuk setzt man dem üblichen Gemenge Harze, Balsame, Teere, Alkohole und ihre Derivate, Kohlenwasserstoffe oder Lösungs- oder Quellungsmittel für Kautschuk zu, die in letzterem Falle basisch reagieren müssen, was durch Zusatz von Zink-, Magnesium- oder Bleioxyd erzielt wird. **(F. P. 475 601.)**

Zur Beschleunigurg der Vulkanisation von natürlichen und künstlichen Kautschukarten setzt man den zu vulkanisierenden Massen Ammoniakderivate (p-Phenylendiamin, Aldehydammoniak, Benzylamin, Naphthylendiamine), aber auch Ammoniumborat oder Natriumamid zu, die alle bei Vulkanisationstemperatur alkalisch reagieren müssen. **(D. R. P. 280 198.)**

Auch p-Nitrosodimethylanilin oder seine Homologen, ferner andere Amine aliphatischer oder aromatischer Natur wie Diphenylamin, Diäthylanilin usw., wirken vulkanisationsbeschleunigend. Weiche, elastische und dehnbare Vulkanisate erhält man z. B. durch halbstündiges Erhitzen von 100 Tl. Isoprenkautschuk, 5 Tl. Schwefel und 10 Tl. Diphenylamin oder einer anderen Base unter einem Druck von 3 Atm. **(D. R. P. 303 984, 323 088 und 303 984.)**

Als Vulkanisationsbeschleuniger eignet sich auch die Doppelverbindung von 2 Mol. Nitrosodimethylanilin mit 1 Mol. einer anderen Base von Art des Anilins, Toluidins, Naphthylamins usw. Die Verbindungen sind aus Alkohol ktystallisierbar. **(D. R. P. 325 306.)** Diese Beschleuniger wirken durch ihre Basizität oder mittels der an Kohlenstoff gebundenen Nitrosogruppe katalytisch. **(S. J. Peachey, Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 355.)**

Nach **A. P. 1 418 772** erhält man einen Vulkanisationsbeschleuniger durch Erhitzen von Schwefel mit Methyldiphenyldiamin.

Statt der Basen oder mit ihnen zusammen kann man auch Sulfate des Anilins oder seiner Homologen verwenden. Besonders dehnbare Vulkanisate erhält man z. B. durch einstündiges Erhitzen von natürlichem oder künstlichem Kautschuk mit 5% Schwefel und 1% Anilinsulfat unter 3 Atm. Druck. **(D. R. P. 305 667.)**

Auch Nitrosophenol oder seine Homologen dienen nach **D. R. P. 323 088** und **328 611** als Vulkanisationsbeschleuniger.

Nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1923, 55** sind im Gegensatz zu den Alkalidithiocarbamaten und Thiouramdisulfiden, die sich von primären Aminen ableiten, die von sekundären Aminen abstammenden Dithiocarbamate besonders wertvolle Vulkanisationsbeschleuniger. Der vulkanisierte Kautschuk zeichnet sich durch hohe Zugkraft aus, besonders wenn man dem Vulkanisationsgemisch Zinkoxyd zusetzt.

In **A. P. 1 356 495** wird als Vulkanisationsbeschleuniger ein o-Alkylderivat eines Thioarylharnstoffes vorgeschlagen.

Die Vulkanisationsbeschleuniger des **E. P. 173 546** sind substituierte Thioharnstoffe, die man in der Weise erhält, daß man Schwefelkohlenstoff auf neutrale Lösungen von Basen einwirken läßt, die aus p-Nitrosoanilin und ähnlichen Stoffen mit Schwefelwasserstoff entstehen.

Siehe auch die Vulkanisationsbeschleuniger des **E. P. 177 493**, ferner der **A. P. 1 411 231** und **1 413 172**, deren wirksame Bestandteile Guanidin- bzw. Thioharnstoffdisulfidderivate sind.

Der Vulkanisationsbeschleuniger des **A. P. 1 418 825** besteht aus Phenylhydrazin, jener des **A. P. 1 418 824** aus den Kondensationsprodukten von p-Toluidin und Formaldehyd.

Der Vulkanisationsbeschleuniger Vulkacit hat sich besonders in der Hartgummiindustrie bewährt, da sich die Vulkanisationszeit bei Verwendung des Präparates von 9 auf 1,5—2,5 Stunden herabsetzen läßt. Auch Weichgummiwaren lassen sich mit Vulkacit rasch vulkanisieren, doch muß man den Schwefelzusatz, um 35—45% reduzieren, um Übervulkanisation zu vermeiden. **(K. Gottlob, Gummiztg. 30, 303 und 326.)**

Als vulkanisationsbeförderndes Mittel eignet sich nach **E. P. 157 050** Furfuramid oder eine andere stickstoffhaltige Furfurylverbindung.

Zur Vulkanisationsbeschleunigung wie auch zur Gewinnung besserer Produkte empfiehlt **C. O. Weber** den Zusatz geringer Mengen von Jodschwefel zum Vulkanisationsschwefel.

Zu den Vulkanisationsbeschleuniger ist auch das Knochenöl zu zählen, das man dem Kautschuk auf der Mischwalze in sehr geringen Mengen zusetzt. **(A. P. 1 182 501.)**

Nach **G. O. Kratz** empfiehlt sich zur Beschleunigung der Vulkanisation neben vermehrtem Schwefelzusatz und Zusatz von Vulkanisationsbeschleunigern vor allem die Anwendung höherer Vulkanisiertemperaturen. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 474.)**

26. Kautschukvulkanisation mit Schwefel-(Selen-)chloriden, Sauerstoff, Licht.

Über Schwefelchloride und ihre Anwendung zum Vulkanisieren des Kautschuks siehe **Zeitschr. f. angew. Chem. 1887, 174.**

Über die Kaltvulkanisation des Kautschuks siehe auch die Arbeit von **E. Kindscher** in **Chem.-Ztg. 1921, 190.**

Außer mit Chlorschwefel (100 Tl. Schwefelkohlenstoff und 2,5 Tl. Chlorschwefel, siehe **Dingl. Journ. 104, 455**) vulkanisierte man früher nach **H. Gaultier de Claubry, Dingl. Journ. 158, 312,** auch mit Chlorkalk und Schwefel, Schwefelleber und ähnlichen Stoffen, die zum Teil in [20] aufgezählt wurden. Die „Kaltvulkanisation“ wird heute ausschließlich mit Schwefelchlorürlösung ausgeführt, wobei zu beachten ist, daß sie möglichst frisch aus trockenen Chlorschwefel

und 98% Schwefelkohlenstoff hergestellt werden muß, da sich bei längerem Stehen der Flüssigkeit leicht Chlor bzw. Salzsäure bildet, die den Gummi angreift.

Der zum Kaltvulkanisieren des Kautschuks verwendete Chlorschwefel scheidet beim Lagern in den meisten Fällen Schwefel aus, wobei Chlor frei wird, das dann den Kautschuk zerstört. Die Schwefelabscheidung beginnt bei manchen Chlorschwefelsorten schon bei 8°, bei allen jedoch bei 0°, wobei sich das Aussehen der Flüssigkeit nur wenig ändert. Reine Produkte, die nie im Freien aufbewahrt werden dürfen, zersetzen sich weniger leicht und stoßen sehr wenig Dämpfe aus, die unter einem einfachen Abzug leicht beseitigt werden können. Einmal benützter Chlorschwefel muß beseitigt werden und es darf immer nur soviel Vulkanisierflüssigkeit mit völlig wasserfreiem Lösungsmittel hergestellt bereit stehen, als gerade nötig ist. Die Verwendbarkeit des am besten in Flaschen aufbewahrten Chlorschwefels, die man durch Auflegen eines Stückes Asbest, weiter einer Hartgummiplatte und schließlich eines beschwerenden Metallstückes verschließt, läßt sich am leichtesten dadurch erkennen, daß sich das reine Präparat zu 5% völlig klar in völlig wasserfreiem Benzin löst. Trübt sich der Chlorschwefel, so kann man ihn durch Destillation nach Zusatz von Schwefelblumen reinigen. Nähere Angaben über seine Anwendung finden sich in **Gummiztg. 23, 1043** und **1076.**

Über die Kaltvulkanisation von Schlauchreparaturen mit einer Mischung, die aus 96,5% Tetrachlorkohlenstoff und 3,5% Chlorschwefel besteht, siehe **E. Schmidt, Gummiztg. 30, 747.**

Um dünne Kautschuküberzüge auf Glas oder Porzellan zu härten vulkanisiert man die Schicht zweckmäßig nach **Techn. Rundsch. 1909, 634** durch Eintauchen in eine 5proz. Lösung von Schwefelchlorür in Äther, worauf man die vulkanisierten Gegenstände mit Alkohol wäscht und trocknet. Stets erfordert die Arbeit mit dem stechend riechenden, an der Luft gasförmige Salzsäure entwickelnden Schwefelchlorür genaue Kenntnis des Materials und große Vorsicht.

Nach **A. Schenk, Gummiztg. 1913, 1762,** kann man, um die schädlichen Dämpfe zu vermeiden, den Schwefelkohlenstoff bei der Kaltvulkanisation durch Benzin ersetzen, ohne daß die Produkte sich irgendwie von jenen unterscheiden, die wie üblich vulkanisiert wurden.

In **D. R. P. 88 236** wird empfohlen beim Vulkanisieren von Kautschuk mit Chlorschwefel als Verdünnungsmittel statt des Schwefelkohlenstoffes oder Benzins Benzol in der Menge von etwa 100 Tl. auf 5 Tl. Chlorschwefel zu verwenden.

Humphrey empfiehlt zur Vulkanisierung statt des Schwefelkohlenstoffes als Lösungsmittel für Schwefelchlorid Petroleum zu verwenden, das vorher durch Schütteln mit 10% konzentrierter Schwefelsäure und folgendes Destillieren des abgegossenen Erdöles über Ätzkalk und etwas Braunstein vollständig entwässert werden muß. **(Dingl. Journ. 191, 87.)**

Zur Herabsetzung der Feuergefährlichkeit des zur Kaltvulkanisierung dienenden Chlorschwefels setzt man ihm ein Mineralöl (0,835—0,885) zu. **(D. R. P. 139 829.)**

Nach **D. R. P. 219 525** bedient man sich zur Vulkanisation von Kautschuk statt des Chlorschwefels der Wasserstoffpersulfide, z. B. des rohen Produktes, wie es aus Natriumpolysulfid mit überschüssiger Säure erhalten wird. Als Lösungsmittel verwendet man solche, die eine langsame Zersetzung des Persulfids begünstigen, z. B. Aceton und Schwefelkohlenstoff.

Zur Vulkanisation des Kautschuks soll sich nach **D. R. P. 137 206** eine schwefelhaltige Hydrocellulose eignen, die man erhält **(D. R. P. 123 122),** wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Hydrocellulose in 24grädige konzentrierte Salzsäure bis zu breiartiger Konsistenz einrührt und langsam 70 kg Chlorschwefel zusetzt. Die sich trübende Masse wird graugelb und die Sulfohydrocellulose fällt beim Eintragen der Masse in Wasser als unlösliches Pulver aus. Bei der Vulkanisation gibt dieser Körper langsam Schwefel an den Kautschuk ab, während die Cellulose von der Gummimasse ebenfalls chemisch gebunden wird und so ein ausgezeichnetes Füllmaterial gibt. Diese Hydrosulfocellulose gibt auch für sich in Formen gepreßt Gegenstände von großer Härte, die die Farbe des Holzes besitzen, sich fettig anfühlen und schwachen Glanz zeigen.

Nach einer neueren Methode setzt man den Kautschuk zuerst der Einwirkung von Schwefeldioxydgas und dann von Schwefelwasserstoff aus, wobei sich in der Masse freier Schwefel ausscheidet, der schon bei gewöhnlicher Temperatur die Vulkanisation bewirkt. Man kann durch Gewichtsbestimmung des aufgenommenen Gases den Vorgang genau verfolgen und erzielt neben hoher Zugfestigkeit den weiteren Vorteil, daß man Teerfarbstoffe oder organische Füllstoffe, die gegen Hitze empfindlich sind, mitverwenden kann. **(S. J. Peachey, Zentr.-Bl. 1920, IV, 183.)**

Ein Verfahren zur Vulkanisation von Kautschuk ist durch die Verwendung von Selen- oder Tellurhalogenverbindung gekennzeichnet, die sich an die Doppelbindungen anlagern und die Umwandlung des Kautschukmoleküls in ähnlicher Weise bewirken wie Schwefel. Man verarbeitet z. B. 20% Selenchlorür oder 25% Tellurchlorid, zweckmäßig unter Zusatz von 500% Benzin als Verdünnungsmittel. Die aus Ölen auf gleiche Weise erhaltenen Faktisarten werden nach der Behandlung verseift. **(D. R. P. 260 916.)**

Nach einer Beobachtung von **J. Ostromyslenski** überzieht sich chemisch reiner Kautschuk bei Anwesenheit von Feuchtigkeit unter Sauerstoffaufnahme, ähnlich wie ein Terpen (Isopren, Erythren), mit einer Lage eines wenig elastischen Stoffes, der mit dem unveränderten Kautschuk durch kaltes Walzen vermischt, bewirkt, daß die Masse an der Luft erhitzt vulkanisiert wird, sodaß also diese Schicht einer unbekannten Substanz den Vulkanisationsträger darstellt. Die weitere Behauptung des Verfassers, daß auch Nitrobenzol den Schwefel bei der Vulkanisation zu ersetzen vermag, ist nach **P. Stevens** nicht haltbar, wohl aber wurden mit Di- und Trinitrobenzol, besonders mit Benzoylperoxyd, günstige Erfahrungen gemacht. **(Gummiztg. 30, 1102.)**

Über das Vulkanisieren eines Kautschuk-Schwefelgemenges nur unter dem Einfluß des Lichtes mit Ausschluß der Wärme berichtet **Seely** in **Dingl. Journ. 179, 87.**

Zur Kautschukvulkanisation mit ultravioletten Strahlen verwendet man eine Heraeuslampe von 3,5 Amp. und 110 Volt mit 5 cm langer Leuchtröhre und bestrahlt die etwa 13—20 cm entfernte Mischung aus Heveagummi mit 6% Schwefel in 3proz. Benzinlösung auf einer durchsichtigen Quarzplatte während 40 Minuten. Der Kautschuk bindet in dieser Zeit 2,56% Schwefel. **(D. R. P. 262 708.)** Vgl. **F. P. 477 204.**

Kautschukwarenbearbeitung und -oberflächenbehandlung.

27. Kautschuklösung (-quellung), Lösungsmittelrückgewinnung. Unlöslicher Kautschuk.

Nur Rohparakautschuk quillt, ähnlich wie Gelatine es in kaltem Wasser tut, mit einigen organischen Flüssigkeiten auf, und zwar nimmt die Quellungsfähigkeit in der Reihenfolge: Äther, Xylol (Benzol, Toluol), Schwefelkohlenstoff, Chloroform und schließlich Tetrachlorkohlenstoff zu, Trichloressigsäure bewirkt in Konzentrationen über 1% Beschleunigung und damit eine Erhöhung des Maximums der Quellung. Nach seiner mechanischen Verarbeitung zerfällt der Kautschuk und löst sich in den organischen Flüssigkeiten so, wie Gummi arabicum in Wasser. **(D. Spenze und G. D. Kratz, Z. f. Kolloide 15, 217.)**

Die höchste Quellung erreicht man beim Kautschuk mit der unentzündlichen Mischung gleicher Teile von Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff nach 24 Stunden, während unter den einheitlichen Stoffen der Tetrachlorkohlenstoff allein die höchste Quellungszahl hat. Andere Quellmittel, z. B. Ligroin, ergeben kaum mehr als die Hälfte der Quellungswirkung. **(A. Dubosc, Zentr.-Bl. 1919, IV, 785.)**

Nach anderen Angaben ist das beste Quellungsmittel für Parakautschuk Schwefelkohlenstoff und dann, in der Wirkung abnehmend, Chloroform, Toluol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Erdölbenzin; ein in jeder Hinsicht schlechtes Quellungsmittel ist der Äther. **(R. Ditmar, Gummiztg. 1905, 831.)**

Die Löslichkeit der verschiedenen Kautschuksorten in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äther, Terpentinöl, Chloroform und Benzin ist nach **Hanausek, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1885, 1143,** vgl. **Heeren, Mitt. des hannov. Gew.-Ver. 1876,** verschieden groß. Durchschnittlich lösen 100 Tl. der genannten Lösungsmittel in derselben Reihenfolge: 48—52, 65—70, 60—68, 50—52, 40—60, 30—80 Teile einer guten Kautschuksorte. Die Löslichkeiten in Äther, Chloroform, Terpentinöl und Benzin verhalten sich demnach etwa wie 2 : 3 : 4 : 5 Tl. in je 100 Tl. Lösungsmittel.

Über die Löslichkeit verschiedener Kautschuksorten in Benzin siehe auch die Angaben von **S. Axelrod** in **Gummiztg. 1905, 1053.**

Über vergleichende Untersuchungen betreffend die Giftigkeit verschiedener Lösungsmittel der Kautschukindustrie (Benzin, Petroläther, Toluol und verschiedene Benzolsorten) wird nach Arbeiten von **A. Pugliese** in **Chem.-Ztg. 1923,** 58 berichtet.

Zur Verbesserung der Plastizität und Klebkraft von schlechtlöslichen natürlichen Rohkautschuksorten behandelt man sie längere Zeit bei erhöhter Temperatur zur bloßen Umwandlung der kolloidchemischen Struktur des Rohstoffes mit Kautschuklösungsmitteln, die man nachträglich aus dem Gemisch ganz oder teilweise wieder entfernt. **(D. R. P. 328 782.)**

Zur Bereitung von Kautschuklösungen werden 6—8 Tl. wasserfreier Alkohol mit 100 Tl. Schwefelkohlenstoff gleichzeitig angewendet; zuerst wird auf den Kautschuk der Schwefelkohlenstoff gegossen, und nachdem der Kautschuk aufgequollen ist, wird der absolute Alkohol nachgefüllt, wodurch eine klare Auflösung entsteht. **(Dingl. Journ. 123, 388;** vgl. **119, 218.)**

Zur Herstellung einer Kautschuklösung verfährt man nach **H. Norrenberg, Techn. Rundsch. 1907, 163,** in folgender Weise: Man übergießt 50 g Kautschukstückchen in einem weithalsigen Glas mit soviel Benzin, daß sie eben bedeckt sind und setzt nach annähernd je 2 Stunden in dem Maße Benzin zu, als der Kautschuk aufquellend das Lösungsmittel absorbiert hat. Man erhält so eine homogene, gelatinöse Masse, die sich nunmehr gut verrühren und mit weiterem Benzin bis zu etwa 1 kg verdünnen läßt, ohne daß Klumpenbildung erfolgt. Auf ähnliche Weise verfährt man bei Anwendung anderer Lösungsmittel, besonders des feuerungefährlichen Tetrachlorkohlenstoffes. Diese Kautschuklösungen kommen als „Zementin“ in den Handel, doch versteht man unter diesem Namen auch dicke Auflösungen von Celluloid oder Kollodiumwolle in Aceton, Amylacetat oder Spiritus.

Zur Herstellung einer Kautschuklösung schneidet man 5 Tl. Rohkautschuk in kleine Stücke und weicht sie in $2^1/_2$ Tl. warmem Schwefeläther auf. Wenn der Kautschuk flüssig ist fügt man $2^1/_2$ Tl. vorher erhitzten Firnis und nach erfolgtem Abkühlen 5 Tl. erwärmtes Terpentinöl hinzu. Oder man löst 6 Tl. feingeschnittenen Kautschuk in $12^1/_2$ Tl. rektifiziertem Terpentinöl und 15 Tl. dickem Steinöl in einem Glaskolben auf dem Sandbad und vermischt dann mit 30 Tl. fettem, vorher erwärmtem Kopallack. **(Andés, Chem. Rev. 1910, 101.)**

Zur Herstellung einer Guttaperchalösung löst man Guttapercha in Benzol und setzt der Lösung ein gleiches Quantum Alkohol oder wasserfreien Holzgeist hinzu; die Mischung wird einige Sekunden lang gut umgerührt und eine kurze Zeit lang ruhig beiseite gestellt, worauf die klare Lösung, die dann zum Gebrauch geeignet ist, abgegossen wird. **(Pharm. Zentrh. 1860, 49.)**

Auch Kreosotöle eignen sich nach **E. P. 11 671/1885** als Kautschuklösungsmittel.

Zum Lösen von Kautschuk bedient man sich nach **D. R. P. 13 307** der vierfachen Menge von Braunkohlenteeröl, das bei 250—300° siedet, läßt dann 8 Tage ruhig stehen und vermischt die gallertige Masse mit einem schwer flüchtigen Kohlenwasserstoffe (Vulkanöl), bis eine gleichmäßige, klare, fadenziehende Flüssigkeit entsteht.

W. Lascelles empfiehlt in **Gummiztg. 1890, Nr. 9,** als Lösungsmittel für Kautschuk ein Gemenge von 92—96 Tl. Benzol mit 8—4 Tl. Eucalyptusöl. Es gehen 15—20% Parakautschuk in Lösung. Kautschuk löst sich ferner auch leicht in schmelzendem Naphthalin, in heißem Leinöl und in Lavendelöl.

Zur Herstellung dünnflüssiger und daher leicht aufsaugbarer Kautschuklösungen löst man nach **D. R. P. 205 886** 4 g Parakautschuk in 100 g Tetrachlorkohlenstoff und fügt in der Kälte langsam eine Lösung von 0,4 g Jod in 100 g Tetrachlorkohlenstoff hinzu. Die zähflüssige Lösung wird dünn, verliert ihre Klebrigkeit, ist filtrierbar und bildet beim Verreiben einen festhaftenden, elastischen Überzug, der nicht abreibbar und nicht klebrig ist. Die Flüssigkeit eignet sich zum Imprägnieren von Geweben und dient auch an Stelle der Gummihandschuhe als schützende Handumhüllung.

Zur Herstellung einer etwa 3proz. Kautschuklösung verwendet man nach **D. R. P. 211 186** 2,5 l symmetrisches Dichloräthylen auf 100 g zerkleinerten Rohkautschuk; das neue Lösungsmittel löst besser als Chloroform und Äthantetrachlorid, ist ebenfalls nicht brennbar und bildet seines niedrigen Siedepunktes wegen (55°) leichtflüssige Lösungen. Vgl. **A. P. 910 520** und **E. P. 19 568/1904.**

Zur Herstellung von Harz-, Faktis- und Rohkautschuklösungen sowie von zur Regeneration geeigneten Altkautschuklösungen setzt man der Harz- bzw. Kautschuklösung Naphthensäuren und solche mit ihnen mischbare Flüssigkeiten zu, die auf Kautschuk fällend wirken, die Verunreinigungen jedoch in Lösung halten. Zur Entfernung der Naphthensäuren kann man sie entweder abdestillieren oder in ihre Alkalisalze überführen, die man dann durch Waschen mit Wasser abtrennt. Man erhält so Klebmittel, Firnisse oder Lacke, bzw. bei der Regenerierung von Altkautschuk Produkte von den Eigenschaften des Rohkautschuks, die sämtlich völlig sterilisiert sind, da die Naphthensäuren antiseptisch wirken. **(D. R. P. 218 225.)**

Man bleicht eine Benzol-Kautschuklösung nach **D. R. P. 201 121** durch Erhitzen mit einer 8proz. wässerigen Lösung von Natriumsulfit im Vakuum bis zur Verflüchtigung der Lösungsmittel.

Nach **Benzinger, Dingl. Journ. 137, 210,** soll man die Klebrigkeit einer eingetrockneten Kautschukoberfläche, die man durch Ausgießen einer Kautschuklösung erhält, beseitigen können, wenn man dieser Lösung z. B. von 1 Tl. Kautschuk in 11 Tl. Terpentinöl etwa $^1/_2$ Tl. einer heißen konzentrierten wässerigen Lösung von Schwefelleber zugibt.

Zur Herstellung von starkklebenden Kautschuklösungen aus Handelskautschuksorten, die schwerlöslich sind oder schlecht klebende Lösungen geben, erhitzt man diese Produkte bis zum Schmelzpunkt und höher unter dem Druck etwa einer Atmosphäre bei Luftgegenwart, z. B. in Trockenschränken oder Vulkanisationskesseln, wodurch die Kautschuksorten in den üblichen Lösungsmitteln löslich werden. **(D. R. P. 331 031.)**

Zur Entfernung der Lösungsmittel von getränkten Kautschukwaren extrahiert man jene, die unter einer oberflächlich gebildeten Haut zurückbleiben und nur schwer entfernbar sind, mittels Benzols, Alkohols oder Acetons. **(D. Repony, Zentr.-Bl. 1920, II, 603.)**

Die Wiedergewinnung von Lösungsmitteln bei Maschinen der Kautschukindustrie bespricht **P. Hoffmann** in **Kunststoffe 5, 121** und **134.** — S. a. **Bd. II [320].**

Über die Einrichtungen zur Beseitigung von Benzindämpfen in den Kautschukwarenfabriken berichtet **H. Many in Génie civ. 1910, 304.**

Um Kautschuk unlöslich zu machen kocht man die Masse nach **E. P. 23 629/1912** in einer wässerigen Perboratlösung.

28. Kautschukwaren: Bälle, Platten, Faden, Reifen, Walzen usw.

Taubert und Frank, Maschinen für die Fabrikation von Gummiwaren. Berlin 1913. — Regler und Frank, Die Fabrikation des Bereifungsmaterials. Berlin 1913. — Benz und Frank, Kautschukisolierte Leitungen. Berlin 1914. — Scharffenorth, Die Reparatur von Automobilpneumatiks. Berlin 1913. — Esch W., Der Gummitechniker, Hamburg 1910.

Ratschläge zur ökonomischen Produktion von Kautschukwaren und zur Nutzbarmachung von Fabrikabfällen, zur besseren Ausnutzung der Maschinen und Kräfte, zur Ausführung schneller Vulkanisation, Sparsamkeit im Gebrauch der Formen und zur Aufarbeitung des Abwassers finden sich in **India Rubber Journ. 59, 102.**

Die nun folgenden Vorschriften sollen nur Anhaltspunkte sein und einige Hinweise auf Literaturstellen bringen, im übrigen muß natürlich auf die Spezialliteratur verwiesen werden.

Zu großer Gehalt von Gummispielwaren an Schwermetallsalzen, besonders Zink und vor allem Blei, ist völlig unzulässig. Man kann übergroße Mengen an Schwermetallen leicht dadurch feststellen, daß man die Waren in Wasser legt: stark beschwerte Spielwaren sinken zu Boden.

Die Fabrikation hohler Kautschukbälle beschreibt **P. Hoffmann in Kunststoffe 3, 243, 289** und **308.**

Um Kautschukspielbälle dauernd in gespanntem Zustande zu erhalten bringt man in die wie üblich aus 4 Kugelzweiecken geformten Bälle vor dem Vulkanisieren ein Gemisch äquivalenter Mengen von salpetrigsaurem Alkali und Ammoniumchlorid, die bei der Vulkanisationstemperatur unter Stickstoffentwicklung zur Zersetzung gelangen. Das Gas treibt dann die Ballwandungen an die Vulkanisierform und erhält den Ball auch nach der Vulkanisierung in Spannung. **(D. R. P. 45 381.)** — S. a. Schwammkautschuk **[29]**.

Die Herstellung der Gummiballons durch Eintauchen eines Holzdornes, dessen Volum um etwa $^1/_{20}$ kleiner ist als jenes des aufgeblasenen Ballons, in eine Lösung von 1 Tl. Parakautschuk in 30 Tl. wasserfreiem Benzin vom Siedepunkt 70° unter Hinzufügung fettlöslicher Teerfarbstoffe ist in **Techn. Rundsch. 1909, 810** beschrieben. Man vulkanisiert nach Erstarren des Häutchens in einer Lösung von 1—2 Tl. Chlorschwefel in 50 Tl. Schwefelkohlenstoff.

Zur Herstellung elastischer Behälter taucht man passend geformte Drahtgeflechte nach **D. R. P. 43 457** in eine warme, dickflüssige Mischung von 60 Tl. Guttapercha, 25 Tl. Kolophonium, 8 Tl. Kollodium, 5 Tl. Chlorwasser, 2 Tl. Weingeist und Ruß oder Braunstein und läßt den Überzug erhärten.

Über gummierte Stoffe, besonders über die Herstellung der Patentgummiplatten, siehe die Abhandlung von **G. Hübener** in **Kunststoffe 1913, 441.**

Der sog. Patentgummi wird aus Kautschuk, Faktis und Farbstoff hergestellt, die man in Mastikator durchknetet und in Plattenform gefrieren läßt. Man vulkanisiert die Platten dann durch Vulkanisieren in einer Lösung von Schwefelchlorür; die Art des Lösungsmittels für das Chlorür ist hierbei insofern von Wichtigkeit, als es den Griff der Ware beeinflußt. **(F. Frank, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 44.)**

Zur Imitierung der bekannten Itplatten (Asbestgummiplatten), und zwar zur Herstellung eines wirklich guten Produktes, soll man nach **Gummiztg. 26, 1639** ein Gemenge von 20 kg Ikelemba, 5 kg Bleiglätte, 10 kg Schwerspat, 5 kg Japanischrot, 60 kg kardierter Asbestfaser Crude II und 150 kg Benzin verwenden. Aus derselben Mischung wird unter Zusatz der den gewünschten Farbton gebenden Farbe auch die Decke hergestellt. Vgl. **Gummiztg. 26, 1971.**

Über die Herstellung von Gummifliesen, die sich als Bodenbelag zwar sehr teuer stellen, dafür aber auch fast unbegrenzt haltbar sind, siehe **Gummiztg. 21, 2.** — Vgl. ferner **Farbenztg. 20, 1206.**

Die Normalware für Kautschukflaschenscheiben soll mindestens 60% Kautschuk und keinesfalls Faktis enthalten, da der Geschmack des Bieres auch bei Gegenwart von weniger als 10% des Ölkautschuks in der Mischung ebenso leidet, wie die Schaumfähigkeit. Mineralische Zusätze, von denen Zinkoxyd am geeignetsten ist, können bis zur Höhe von 30% mit verarbeitet werden. **(G. Bode u. K. Hembdt, Tagesztg. f. Brau. 1921, 322.)**

Zur Herstellung von Kautschukhäutchen, die auf der einen Seite aus Kautschuk, auf der anderen, untrennbar von der ersten, nur aus Leim bestehen und die sich deshalb als Lederüberzug eignen, mischt man alkalisch gestellten Latex bei 70° mit einer Leimlösung und dampft das Gemisch bis zur Häutchenbildung ein. **(E. P. 166 731.)**

Die Fabrikation billiger Kautschukstopfen ist in **Gummiztg. 30, 166** beschrieben.

Über die Herstellung von Gummistopfen mit Asbestfüllung siehe **D. R. P. 178 740.**

Über Fabrikation der Gummibänder siehe **Gummiztg. 1912, 1325.**

Über die Herstellung gummielastischer Gewebe, besonders der viereckigen und der runden Fäden aus Kautschuk siehe **Gummiztg. 26, 1796.** Vgl. die Arbeit über Gummifaden von **J. Sponar** in **Kunststoffe 4, 28.**

Zur Herstellung sehr dünner und elastischer weißer Kautschukblätter verarbeitet man den Kautschuk auf der heißen Mischmaschine mit einem pulverförmigen Gemenge von 80% Zinkweiß, 40% Magnesia und 7% Schwefel bei 30—50°. **(D. R. P. 175 297.)**

Nach **D. R. P. 32 078** erzeugt man farbige Häutchen, die zur Dekorierung von Holz, Papier oder Metallgegenständen dienen und die an diesen Materialien fest haften, durch Ausgießen einer Kautschuk-Benzinlösung, die Bleiweiß und die entsprechenden Farben enthält, auf die Oberfläche eines Wasserbades, worauf man dieses bewegliche Farbenhäutchen zur Erzeugung von Marmorierungs- oder Maserungseffekten mit einem Luftstrom behandelt.

In **Gummiztg. 26, 283** findet sich eine Arbeit über die Vorzüge der Kautschukriemen und seile im Vergleich zu Lederriemen für besondere Verwendungszwecke.

Über die Herstellung von Kautschukriemen und Transportgurten siehe **Gummiztg. 30, 440.**

Die Herstellung der Kautschuktreibriemen nach während des Krieges in Frankreich eingeführten Methoden, die Art der Gewinnung bestmöglichster Produkte, die Ledertreibriemen an Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit und Staub übertreffen, bespricht **G. Panouillères** in **Caoutchouc et Guttap. 16, 9989.**

Zur Erzeugung von Kautschukkörpern für Transportzwecke, insbesondere von Transportwalzen, setzt man der Kautschukmasse auf der Mischmaschine bis zu 10% Glaswolle zu. **(D. R. P. 292 808.)**

Zur Ausbesserung von Balata- oder Kautschuktransportriemen verwendet man entweder eine sirupdicke Lösung von Guttapercha in Schwefelkohlenstoff oder einen mit Glycerin oder Ricinusöl geschmeidig gemachten Kollodiumkitt aus Celluloidabfällen und Aceton. **(K. Micksch, Papierfabr. 17, 1087.)**

Pearson, H. C., Gummireifen und alles darauf Bezügliche. Bearbeitet von R. Ditmar, übersetzt von R. Challamel. Wien und Leipzig 1910.

Über Herstellung der Gummimasse für Luftschläuche und Decken siehe **A. P. 959 650.**

Zur Herstellung einer Gleitschutzmasse vulkanisiert man ein aus Kautschuk oder Kautschukersatzstoffen und 3—4 mm langen Roßhaaren, Schweinsborsten u. dgl. bestehendes Gemisch wie üblich unter Schwefelzusatz. **(D. R. P. 320 628.)**

Nach **D. R. P. 288 418** legt man Roßhaarnetze in die Kautschukmischungsmasse ein, um die Widerstandsfähigkeit der Reifen oder Gegenstände zu erhöhen.

Das Aufvulkanisieren von Ledergleitschützern auf Vollgummireifen ist in **Techn. Rundsch. 1912, 490** kurz beschrieben.

Über den Ersatz von Kautschukreifen durch Leder-, Lederkissen und Gewebereifen siehe **Jahr, Kunststoffe 1918, 157 und 173.**

Über die Herstellung von Gummiwalzen für Kopiermaschinen siehe **Gummiztg. 26, 661.** Vgl.: Etwas über Gummiwalzen **(Gummiztg. 29, 752).**

Über Herstellung von Wäsche-Ausringwalzen und über das Schleifen von Gummiartikeln in einem mit Glasmehl beschickten rotierenden Faß siehe **Gummiztg. 33, 778.**

Die Herstellung nahtloser und transparenter oder Krystallgummiwaren beschreibt **G. Hübener** in **Kunststoffe 4, 241.**

Zur Herstellung geformter Gegenstände füllt man den Milchsaft von Kautschuk, Guttapercha oder Balata unmittelbar in Formen, bringt die Gummisubstanz in ihnen zur Abscheidung und vulkanisiert die Gegenstände gegebenenfalls. **(D. R. P. 181 946.)**

Über die Herstellung von Kautschukpflaster für Straßen und Fußgängerwege durch Verlegen von Kautschukplatten in Zementmörtel wird in **Gummiztg. 29, 176** berichtet.

Über die Verwendung von Kautschuk als Ersatz menschlicher Muskelgewebe oder Sehnenteile, ferner zur Austamponierung von Wunden bei Bauchoperationen, siehe **Gummiztg. 29, 905.**

Die Herstellung chirurgischer Gummiwaren beschreibt **Meyer** in **Techn. Rundsch. 1913, 173.**

Über Gummiwaren im Kriegsgebrauch siehe **Gummiztg. 1917, 493.** — Vgl.: Die Rolle des Kautschuks in der Militäraviatik. **(Ind. Rupp. World 52, 368)**; Verwendung von Kautschuk auf Unterseebooten **(Ind. Rupp. World 52, 478).**

Über Herstellung und Verwendbarkeit von Kautschukschuhsohlen siehe **A. H. Kind, Metallurg. Chem. Eng. 1917, 72.** Vgl.: Zur Geschichte der Gummischuhfabrikation **(Gummiztg. 29, 750).**

29. Kautschukschwamm.

Über Schaumkautschuk berichtet **G. Hübener** in **Umschau 19, 308.**

Über Kautschukschwämme, ihre Herstellung mittels Chemikalien, die bei der Vulkanisation vergasen oder durch eingepreßten Stickstoff oder durch zweckmäßige Verarbeitung des Milchsaftes und ihre Verwendung für Rettungsgeräte, zum Füllen von Kautschukschläuchen oder, wenn sie hoch vulkanisiert sind, als Ersatz für Ebonitvollplatten, siehe **King, Caoutchouc et Guttap. 17, 10 459,**

Schaumkautschuk ist ein physikalisches Gemisch von vulkanisiertem Kautschuk und Stickstoff, den man in die erweichte und klebrige Kautschuk-Schwefelmasse unter einem Druck von 400 Atm. einpreßt. Hebt man dann nach beendeter Vulkanisation den Druck auf, so entweicht der gelöste Stickstoff und hinterläßt den Kautschuk in so poröser, gequollener Form, daß er nunmehr das Fünffache seines früheren Volumens einnimmt. **(Gummiztg. 29, 401 und 453.)**

Zur Herstellung von heiß vulkanisiertem Schaum aus Kautschuk, dem man evtl. Kieselgur, zerkleinerten Kork oder andere poröse Stoffe zusetzt, vulkanisiert man die mit Schwefel gemischte Masse heiß unter sehr hohem Überdruck eines permanenten Gases und läßt den erhaltenen Schaum unter diesem Überdruck mehrere Stunden erkalten. Man erhält so ein Fahrrad-Luftschlauchfüllmaterial, dessen spez. Gewicht etwa ein Zwölftel des ursprünglichen beträgt, das so schwer wiegt, als eine gleichgroße Korkmasse, ferner die dreifache Auftriebskraft des Korkes besitzt und sich daher zur Herstellung von Schwimmanzügen oder zur Füllung von Rettungsringen eignet. **(D. R. P. Anm. P. 25 464, Kl. 39 a. u. F. P. 430 473.)**

Um Kautschukplatten porös zu machen, also zur Erzeugung von Kautschukschwämmen kann man als Treibmittel mit Erfolg Hefe verwenden. **(Gummiztg. 33, 778.)** Die frei werdende Kohlensäure treibt die Masse dann blasig auseinander. Kohlensäure ist es auch, die bei Anwendung von kohlensauren Salzen die schaumige Auftreibung der Kautschukmasse bewirkt.

Zur Herstellung von Kautschukschwamm als Material zum Ausstopfen von Kissen, Matratzen, Koffern usw. vulkanisierte man früher 48 Tl. Guttapercha, 6 Tl. Schwefelkalk, Schwefelantimon oder jede andere Schwefelverbindung, 10 Tl. kohlensaures Ammoniak oder kohlensauren

Kalk und 1 Tl. Schwefel bei 150°. Um den aus diesen Produkten gefertigten Gegenständen einen firnisähnlichen Überzug zu erteilen, wurden sie mit einer Lösung von Harz in kochendem Öle gerieben, bei 30° getrocknet und zuletzt poliert. **(Elsners Chem. techn. Mitt. 51, 66.)**

Nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1888, 1163,** stellt man Kautschukschwamm her durch Vulkanisieren eines Gemenges von Paragummi, Alaun, wolframsaurem Natrium, Borax, Campher, Ruß und kohlensaurem Ammoniak oder Salmiak mit Schwefel.

Zur Herstellung künstlicher Badeschwämme erhitzt man Kautschuk mit Ammoniumsalzen und Schwefel und setzt nach **D. R. P. 132 269** zur Erhöhung der Dauerhaftigkeit Lederfasern zu.

Nach **D. R. P. 234 552** wird schwammförmiger Kautschuk hergestellt aus einer Masse, die man durch Verkneten von 10 kg zerkleinerten Kautschukstücken mit 1 kg Schwefel und 1 kg einer 22proz. Ammoniaklösung erhält. Die gut gemischte Masse wird mit Hilfe von Wasserdampf 1 Stunde bei 4 kg Druck vulkanisiert; sie kann auch als Überzug für Fahrräder- und Automobilreifen dienen.

Zur Herstellung von porösem, vulkanisiertem Kautschuk mischt man der Masse 10 oder mehr Prozente ungebleichte, lose, flockige Holzcellulose zu, die die spätere Verarbeitung und Vulkanisation der Masse nicht hindern, jedoch bewirken soll, daß die fertigen Stücke feuchtigkeits-, besonders schweißdurchlässig werden. **(D. R. P. 7626.)**

Zur Herstellung poröser Gummimischungen setzt man der Kautschukmilch während der Koagulation Stoffe zu, die sich durch Erhitzen oder durch Säurezusatz unter Freiwerden von Gasen zersetzen, ferner schwefelabgebende Körper und evtl. Säuren, worauf man die nichtgetrocknete Masse ev. unter Zusatz von Beschleunigern vulkanisiert. Die Latexmasse kann auch auf Geweben u. dgl. aufvulkanisiert werden. **(D. R. P. 321 092.)**

Man kann bei Herstellung von Kautschukschwämmen dem zu verarbeitenden festen oder gelösten unvulkanisierten Kautschuk neben Schwefel auch solche Stoffe zuführen, die beim Erhitzen auf die Vulkanisationstemperatur unverändert bleiben und diese Füllkörper nach erfolgter Vulkanisierung durch Auswaschen, bzw. Auslaugen wieder entfernen. **(D. R. P. 142 659.)**

Über die Fabrikation von Badeschwämmen aus Kautschuk durch Zusatz von Alkohol oder Amylacetat zu der mit Schwefel und Kreide durchgearbeiteten Masse siehe **Prometheus 1911, 607.**

Über die Fabrikation der Gummischwämme mit einem Blähmittel, das aus einer Lösung von 10 g Anilin, 20 g Amylacetat und 200 g Wasser in 1 kg 90proz. Spiritus besteht, bei einer Grundmasse von 4,6 kg Para, 0,6 kg 2% freien Schwefel enthaltenden Goldschwefels, 900 g Schlemmkreide, 10 g Kalk, 300 g Schwefel, 200 g kohlensaurer Magnesia, 1,5 kg Lithopon, 790 g Zinkweiß, je 400 g Schwerspat und Weizenmehl und je 150 g Oliven- und Ricinusöl siehe **H. Lindemann** in **Gummiztg. 26, 600.** Durch Behandlung der geformten Kautschukmasse mit Ricinusöl erzielt man schönere Farbe, größere Weichheit und innigeren Zusammenhang der künstlichen Schwämme. Vgl. **Gummiztg. 26, 1797.**

Schwammgummin erhält man durch Vermischen von 15 Tl. Parakautschuk, 15 Tl. Kautschukregenerat, 13 Tl. Schwefel, $1^1/_2$ Tl. Magnesiumcarbonat und 9 Tl. Zinkweiß mit einem flüchtigen Mineralöl und folgende Vulkanisation. **(A. P. 1 422 884.)**

Über Gummischwämme und ihre Behandlung wird in **Gummiztg. 1918, 1050** berichtet.

30. Kautschukschläuche, Einlagen, Ersatz.

Über die Herstellung der Gummischläuche siehe **Gummiztg. 30, 786.**

Über die Zusammensetzung und Behandlung der im Fabrikbetriebe verwendeten Gummiwaren berichtet **F. Großmann** in **Chem.-Ztg. 1912, 417** und **447** und bringt einige Vorschriften zur Herstellung der verschiedenen Schlaucharten, Stopfen und Schwammgummikörper, die aus **W. Esch,** Der Gummitechniker, Hamburg 1910, entnommen sind. Im allgemeinen vertragen Gummischläuche eine Temperatur von 120—130°, während über 150° eigene Heißdampfschläuche verwendet werden sollen, die man aus 15—40% Rohkautschuk, 1—3% Schwefel, 0—30% regeneriertem Altgummi, 0—10% Bleiglätte, 30% Lithopon oder Zinkweiß und 20—30% Schwerspat oder Talkum herstellt. Gewöhnliche Wasserschläuche erhält man z. B. aus 30% Rohkautschuk, 35% regeneriertem Altgummi und je 2,5% Schwefel und Magnesia usta. Durch Verringerung der Menge des Altgummis und Erhöhung jener des Rohkautschuks erhält man einen säurefesten, umgekehrt aus 20% Rohkautschuk, 75% regeneriertem Altgummi und 5% Schwefel einen laugenbeständigen Gummischlauch. Bezüglich der weiteren Vorschriften, auch zur Herstellung gefärbter Schläuche, sei auf das genannte Werk verwiesen.

Zur Herstellung von Schläuchen für Verwendung in der Essigsäurefabrikation bewähren sich nach **Gummiztg. 26, 868** (vgl. **S. 2077**) am besten Gemenge, die etwa 35% Naturasphalt enthalten, während natürlich jede mineralische Beimengung wie Kreide, Zinkoxyd und Lithopon wegfallen, ebenso wie auch jeder Zusatz von Faktis unterbleiben muß. **[23.]**

Zur Herstellung von Gummischläuchen mit Gewebeeinlagen umflicht man einen Gummischlauch mit einem Gewebe, umgibt ihn dann mit einem Kautschukblatt und umpreßt ihn mit Blei, so daß beim folgenden Vulkanisieren durch den im Schlauch vorhandenen Flüssigkeitsdruck und den Gegendruck des Bleimantels Gummilage und Gewebe untrennbar vereinigt werden. **(D. R. P. 101 193.)**

Nach **D. R. P. 288 418** verwendet man statt der üblichen Einlagen aus Geweben, die den Nachteil haben, daß sie die Masse leicht in Schichten trennen, Roßhaarnetze, die die Festigkeit der Kautschukgegenstände bedeutend erhöhen ohne eine Schichtentrennung zu bewirken.

Nach **D. R. P. 34 991** umwickelt man die Gummischläuche zum Schutz mit Metallblättern, bringt eine weitere Gummilage auf und vulkanisiert.

Um auch gewöhnlichen dünnwandigen Kautschukschlauch als Saugschlauch verwenden zu können, zieht man ihn über einen Glasstab und umwickelt ihn nunmehr in Spiralform mit dünnem Eisendraht. Entfernt man dann den Glasstab, so verhindert die mäßig weit gewickelte Eisenspirale das Nachgeben des Materials nach irgendeiner Breitendimension unter dem Einflusse der von außen lastenden Luft. **(v. Heygendorff, Chem.-Ztg. 1907, 1198.)**

Über Ersatz von Gummischläuchen durch Metallschläuche, die man aus um einen Dorn gewickelten Metallstreifen herstellt, siehe **Zeitschr. f. Bierbr. 48, 107.**

Die sog. Sonjatinschläuche werden nach einem besonderen Verfahren aus der bekannten Buchdruckwalzenmasse (Leim und Glycerin), Bd. II [554] und verschiedenen Zusätzen hergestellt. Sie eignen sich nach **J. Traube** für die meisten Zwecke, für die bisher Kautschukschläuche verwendet wurden, sie sind sogar für Gase wesentlich undurchlässiger als Kautschuk und werden selbst nach Jahren nicht brüchig. Die Schläuche sind hitzebeständig, halten in übersponnenem Zustande größere Drucke aus als Kautschukschläuche, eignen sich zum Durchleiten von Petroleum und Benzin und sind, wenn auch natürlich diese Verwendungsart nicht zu empfehlen ist, als Wasserschläuche benutzbar, wenn man sie mit einem sehr elastischen Lack überzieht. **(Chem.-Ztg. 38, 197.)**

Als Ersatz für Kautschukschläuche eignen sich nach **E. Schepelmann** besonders präparierte Schlagadern, die einen wertlosen Abfallstoff der Schlachthöfe bilden. Man gerbt die Iliakalarterien mit Lohe oder Tannin und bewahrt die Schläuche in Formaldehyd, Alkohol oder wässeriger Jodlösung auf. **(Münch. med. pharm. Mitt. 1916, Heft 1—7.)**

Ein einfaches Laboratoriumshilfsmittel zum Dichten von Schlauchverbindungen an Gasröhren und zum luftdichten Stopfenabschluß ist gewöhnlicher, mit Wasser zu einer bildsamen Masse angemachter Ton. **(F. Kraze, Chem.-Ztg. 1908, 819.)**

31. Kautschukwaren färben, appretieren, verzieren.

Kautschuk läßt sich im Sinne der Gewebefärberei nicht färben, d. h. es gelingt nicht eine Verbindung zwischen Farbstoff und Material so herbeizuführen, wie bei Farbstoff und Textilfaser, sondern man kann der Masse nur während des Mischens trocken oder in Gegenwart von Lösungsmitteln Pigmentstoffe einverleiben, die, in der Kautschukmasse feinst verteilt, das Bild einer gefärbten Ware geben. Die zu wählenden Pigmente müssen natürlich gegen Hitze, Schwefel und andere Einflüsse des Vulkanisationsprozesses widerstandsfähig sein und dürfen keine kautschukschädlichen Bestandteile enthalten. Eine der Textilfärberei ähnliche Färbung der Kautschukwaren wird erzielt, wenn man Kautschuklösungen mit in demselben Lösungsmittel löslichen Farbstoffen verrührt, die Gegenstände formt und das Lösungsmittel dann vertreibt. **(E. W. Lewis,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 623.)**

Nach **R. Ditmar** hängt die Färbbarkeit des Natur- und Kunstkautschuks in erster Linie von der Komposition der Mischung ab. Verwendbar sind von Teerfarbstoffen nur jene, die gegen die Vulkanisation beständig sind, und unter diesen eignen sich vor allem alle organischen Farbstoffe mit hohem Molekulargewicht und Neigung zur Bildung kolloidaler Lösungen, besonders die Antrachinonküpenfarbstoffe. In **Gummiztg. 4, 85** stellt Verfasser eine Reihe dieser Farbstoffe zusammen, die er auf ihre Verwendbarkeit für weiße Weich- und Hartgummimischungen geprüft hat, und nennt auch Teerfarben, die Zinnober und Goldschwefel ersetzen können. **(Kunststoffe 10, 181 und 11, 204.)**

Zum Färben des Kautschuks kann man sich nach **F. P. 450 567** der Farbstoffe der Thioindigo-, Indanthren- und Pyranthrenreihe, ferner gewisser Azofarbstoffe (Helioechtrot) bedienen, die hitzebeständig sind. Sie werden der Kautschukmasse oder dem Ebonit in der Menge von 6—8% vor der bei 170° erfolgenden Vulkanisation zugegeben.

Nach Versuchen von **J. Ostromyslenski** zersetzen sich organische Farbstoffe in Gegenwart von Schwefel bei Vulkanisationshitze weniger leicht, wenn die Erhitzung nur kurze Zeit dauert, sodaß man also beim Färben des Kautschuks in der Masse mit geeigneten Teerfarbstoffen entweder die Vulkanisation beschleunigen oder die Temperatur erniedrigen muß. **(Gummiztg. 30, 1129.)**

Nach **F. P. 419 281** kann man dem Kautschuk die verschiedensten unangreifbaren Farbstoffe beimengen, wenn man der Masse vor dem Vulkanisieren Jod in Mengen von 1—200 Tl. beifügt.

Zur Herstellung buntfarbiger Kautschuktafeln preßt man verschieden gefärbte Kautschukblätter zu einem Block zusammen, schneidet von diesem Streifen, preßt und erhitzt diese in spiralförmig zusammengedrehtem Zustande, vereinigt sie an ihren Enden zu Ringen und diese Ringe dann unter Aneinanderreihung durch Druck zu einem Hohlzylinder, von dem man dann plattenartige Streifen oder Bänder abschneidet. Das Vulkanisieren erfolgt nach der Bildung der Ringe oder des Hohlzylinders. **(D. R. P. 69 007.)**

Das Nachdunkeln der roten gewickelten Kautschukschläuche ist auf den Gehalt der Ware an Goldschwefel zurückzuführen, der bei der Vulkanisation nachdunkelt, vor allem aber auf die Gegenwart von Eisenoxyden, die gegen Schwefel unbeständig sind, besonders wenn gleichzeitig Säuren mitwirken. Die mineralischen Mischzusätze müssen daher eisenfrei sein. Das Nachdunkeln weißer, mit Lithopon gefärbter Waren beruht auf dessen Gehalt an Bleiweiß, ferner auch auf der Vulkanisationsart. **(Gummiztg. 1920, 454.)**

In **Gummiztg. 26, 724** ist in eingehender Weise die Appretur für gummielastische Waren geschildert. Auf die Arbeit, die auch die maschinellen Vorrichtungen behandelt, und schließlich kurz auf die Färberei und Druckerei der Waren eingeht, kann hier nur verwiesen werden. Erwähnt sei, daß die chemischen Stoffe, die man zur Erzielung von Glanz- und Mattappretur benützt, im allgemeinen dieselben sind, wie sie in der Textilappretur verwendet werden. **Bd. II [306].**

Über ein Verfahren, um vulkanisiertem Kautschukstoff durch Aufstreuen von Kartoffelstärke ein samtartiges Aussehen zu geben, siehe **D. R. P. 21 518.**

Kautschukwaren erhalten nach **E. P. 155 469/1920** durch Zusatz von Glimmerpulver vor der Vulkanisation eine glänzende Oberfläche.

Zur Verzierung von Kautschukflächen bestreut man die nicht vulkanisierte, noch klebrige, geformte Kautschukmasse nach **D. R. P. 77 826** mit irgendeinem Fasermaterial (z. B. α-Oxycellulose), bedruckt in der Art, wie man beim Tapetendruck verfährt, vulkanisiert und überzieht evtl. noch mit einer dünnen Kautschuklösung.

Zur Herstellung von Golddekorationen auf Gummiwaren überstreicht man die zu vergoldenden Stellen nach **Gummiztg. 26, 863** mit einer Lösung von 5 g Borax in 70 ccm Wasser, legt auf die bestrichenen Stellen die entsprechenden Blattgoldausschnitte auf, drückt sie sanft an und trocknet bei etwa 30°.

Über Preßvergoldung von Kautschuk- und Celluloidwaren siehe **Gummiztg. 1915, 348.**

Um Gummiwaren mit einer roten, glänzenden Farbe zu überziehen oder mit einer schimmernden Oberfläche zu versehen, werden die Gegenstände, deren Wandstärke 1 mm nicht überschreiten darf, nach **Gummiztg. 1911, 1848** zunächst vulkanisiert, gut gereinigt, in eine entsprechend gefärbte Lösung von Paragummi getaucht und nach dem Trocknen in luftdicht verschlossenen Schränken während einiger Minuten der Einwirkung von Chlorschwefeldampf ausgesetzt.

Die Erzeugung eines hellgrauen Ausschlages auf schwarzen Gummiwaren durch Verwendung eines Schwefelüberschusses unter Hinweglassung aller öligen, teerigen, asphalt- oder paraffinhaltigen Zusätze zur Kautschukmasse ist in **Gummiztg. 26, 421** beschrieben. Nach **S. 543** wird diese feine Schwefelschicht auf kleineren Artikeln besser noch erzeugt durch Eintauchen in eine dünne Schwefel-Schwefelkohlenstofflösung. Man kann wohl durch Erhöhung des Schwefelgehaltes in der Fabrikationsmischung auf mehr als 15% unter evtl. Zusatz von Zinkweiß als Vulkanisationsbeschleuniger in 1—2 Tagen einen schönen Ausschlag erzielen, doch wird hierbei die Haltbarkeit der Ware herabgesetzt.

Zum Reinigen der kautschukhaltigen Flaschenscheiben, die aus billigem Gummi mit viel Faktis erhalten werden (s. dagegen [28], arbeitet man nach **Gummiztg. 1913, 785** am besten in der Weise, daß man die Ware in einem rotierenden Faß etwa 1 Stunde mit 5proz. Natronlauge wäscht. Flaschenringe aus besserem Material können ebenso während 10 Minuten in der Wärme behandelt werden, doch muß man in beiden Fällen kräftig mit Wasser nachspülen und die Gegenstände dann unter Luftzuführung bei 20° trocknen.

Über das Reinigen und Färben von Gummimänteln siehe **Seifens.-Ztg. 1916, 197.**

32. Kautschukwaren (Galoschen) lackieren, bemalen.

Zum Bemalen ist sowohl der natürliche, als auch der vulkanisierte oder mit Zinkweiß vermischte Kautschuk geeignet. Man überzieht den Gegenstand mit einem verriebenen Gemenge von feinstem Zinkweiß und einer Kautschuk-Terpentinöllösung, läßt trocknen und trägt die Farben auf. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 415.)**

An der Luft eingetrockneter Ölfirnis wirkt nicht ungünstig auf Kautschuk ein, sodaß man Kautschukgegenstände zum Zwecke der Anbringung von Zeichnungen oder Verzierungen auf dem Umdruckwege mit den auf Papier oder Gewebe gedruckten Ölfirnisfeldern oder -strichen überziehen kann. Zur Befestigung an der Kautschukoberfläche genügt es die Ölfirniszeichnungen mit Benzol aufzuweichen und auf die ebenfalls erweichte Kautschukoberfläche aufzudrücken. Nach den Angaben des **D. R. P. 12 090** sollen die Gegenstände erst nach Entfernung der Farbträger vulkanisiert werden.

Um Gegenständen aus regeneriertem Gummi eine glatte Oberfläche zu geben, überzieht man die Gegenstände nach Vorbehandlung mit einer Lösung von Elemiharz in Tetrachlorkohlenstoff mit Acetylcellulose. **(D. R. P. 315 342.)**

Zur Fabrikation von russischem Gummischuhlack erhitzt man reines, gut abgelagertes Leinöl in eisernen Kesseln während einer Zeitdauer von 63 Stunden bis auf 260°. Hat man 240° erreicht, so läßt man einige Tropfen des eingedickten Öles auf einer Glasplatte erkalten. Es muß dann rubinrot sein und darf sich nicht kräuseln. Von diesem Öl, das nach dem Fertigkochen

in Fässern an einem dunklen Ort aufbewahrt wird, erwärmt man 32,50 kg mit 1 kg Kolophonium-Kalkgemisch und 30 kg französischem Terpentin durch 2 Stunden auf 120°, setzt dann 3 kg Schwefel zu und erhitzt auf 160°. Läßt man nun zur Probe auf einer Glasplatte einen Tropfen des Lackes erkalten, so muß er sich schieben lassen ohne zu kleben. Nun wird der Lack mit dem Terpentin vermischt und muß mindestens 14 Tage abstehen. Bei guter Lagerung hält er sich einige Jahre. Zur Herstellung des deutschen Gummischuhlacks wird das Leinöl in einem Kessel unter Luftzufuhr ca. 3 Wochen auf 130° erhitzt, bis es das spez. Gewicht von 0,960 erreicht hat. In einem Kessel werden 95 kg dieses Leinöles, 8 kg feinst gemahlener Schwefel, 1 kg Kolophonium-Kalkgemisch mit Dampf von 4 Atm. durch 6 Stunden erwärmt, worauf man den Druck auf 5—6 Atm. steigert und wartet, bis der Lack zäh wird, um ihn schließlich mit ca. 100 kg vorher präpariertem Terpentin zu verdünnen und ablagern zu lassen. Zur Herstellung von amerikanischem Gummischuhlack werden 54 l eingekochtes Leinöl mit 4 kg bestem Harz und 1 kg Schwefel 2 Stunden lang auf 130° erhitzt. 13 kg von dieser Mischung werden mit 1,35 kg leichtem Lampenruß auf der Farbreibmühle gerieben bis der Lack gleichmäßig abfließt. Nun erfolgt entsprechendes Verdünnen mit Terpentin. Der Lack wird mittels eines weichen Pinsels auf die Gummischuhe aufgetragen und im Vulkanisierofen getrocknet. **(Gummiztg. 29, 1164.)** — Vgl. **Bd. II [427].**

Ein elastischer, nicht brechender Lack für Kautschukgegenstände (z. B. Gummischuhe) wird nach **Techn. Rundsch. 1910, 474**, in der Weise hergestellt, daß man 3 Tl. Kolophonium in 3 Tl. Terpentinöl warm löst, ebenso 12 Tl. Schellack und 6 Tl. Sandarak in 9 Tl. 90proz. Alkohol, worauf man beide Lösungen vereinigt, 3 Tl. venezianischen Terpentin hinzusetzt und die Flüssigkeit warm filtriert. Die zuzusetzenden Farbstoffe (Ruß, Zinkweiß, Pariserblau, Chromgelb, Zinnober usw.) werden vor der Zugabe mit Alkohol angerieben. Ein solcher Lack kann durch Zusatz von geringen Mengen einer Kautschuklösung in Benzin elastischer gemacht werden.

Zum Lackieren von Gummiwaren bedient man sich nach **Farbe und Lack 1912, 189** am besten eines langsam trocknenden fetten Firnisses, den man 1—2 mal aufstreicht, worauf man nach dem Trocknen mit einem farblosen Lack lackiert, der in 4 Stunden so staubfrei aufgetrocknet sein muß, daß die Gegenstände verpackt werden können. Als Grundierfirnis wird, wie erwähnt, ein dick gekochter oder geblasener, unverdünnter Leinölfirnis verwendet, während als Überzugslack eine elastische Holzölkomposition dient, die man zweckmäßig dadurch prüft, daß man den Lack auf Weißblech aufgestrichen 3 Stunden bei 80° im Ofen trocknen läßt. Nach weiteren 5 Stunden, während derer der Lack bei gewöhnlicher Temperatur eintrocknen kann, darf kein Brechen der Schicht erfolgen.

Nach **F. Daum, Seifens.-Ztg. 1912, 902,** wird ein Glanzlack für Gummischuhe und ähnliche Gummiwaren hergestellt durch Vereinigen der drei Lösungen von: 100 Tl. Rubinschellack in 1500 Tl. Alkohol, ferner von 300 Tl. Eisenvitriol in 1000 Tl. dunklem Capillarsirup und schließlich einer dritten Lösung, die man erhält, wenn man 250 Tl. Blauholz und 350 Tl. Galläpfelpulver in 200 Tl. kochendem Wasser löst, die Flüssigkeit zur Hälfte eindickt und filtriert. Der Lack kann beliebig mit Wasser verdünnt werden und wird warm aufgetragen.

Nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1913, 205,** wird ein schnell trocknender Galoschenlack hergestellt durch Verschmelzen von 16 Tl. syrischem Asphalt, 4 Tl. Hartharz, 10 Tl. Firnis, 12 Tl. öllöslichem Nigrosin und 2 Tl. Paraffin bis zur Lösung, worauf man die Masse mit 67 Tl. Schwerbenzin oder Terpentinöl verdünnt. Außer diesem Präparat kämen auch noch kautschukhaltige Leinöllacke oder Schellacklacke in Betracht, wenn man von den teueren gefärbten Zaponlacken und den aus Leinöl und Pariserblau erhaltenen Blaulacken **Bd. II [428]** absieht. Ein kautschukhaltiger Leinöllack wird z. B. erhalten durch Erhitzen von 10 Tl. Rohkautschuk oder reinen Abfällen mit 12 Tl. ausgeschmolzenem Angola- oder Kaurikopal und 40 Tl. dickem, scharf trocknendem Leinölfirnis auf 250°. Nach der Abkühlung auf 150° fügt man zur Erzielung besserer Trockenkraft 2 Tl. borsaures Manganoxydul hinzu, kühlt die Schmelze weiter ab, färbt mit 2 Tl. öllöslichem Nigrosin und verdünnt mit 36 Tl. Terpentinöl oder Schwerbenzin.

33. Kautschukwaren auffrischen, geruchlos und weich machen, schmieren.

Um Gummiwaren, die durch Ausschlagen des Schwefels auf der Oberfläche hellgrau geworden sind, wieder das ursprüngliche Aussehen zu geben, erhitzt man sie nach **Techn. Rundsch. 1913, 49** während einer durch Versuche festzustellenden Zeit im Vulkanisierkessel auf 100—110°, also auf eine Temperatur, die unterhalb der Vulkanisiertemperatur liegt, und reibt sie nachträglich mit Glycerin ab.

Ein anderer grauer Beschlag auf Kautschukwaren wird nach Untersuchungen von **J. Scott** durch einen Schimmelpilz hervorgerufen, der auf dem vulkanisierten Kautschuk gute Lebensbedingungen vorfindet und die Ware allmählich zerstört. **(Zentr.-Bl. 1920, IV, 476.)**

Die von **F. Ahrens** aufgestellte Behauptung, daß die sog. Paraflecken in reinen, vulkanisierten Kautschukmischungen nicht aus krystallisiertem Schwefel, sondern aus einem Netzwerk organischer Stoffe bestehen, widerlegt **A. Wagner** auf Grund seiner Untersuchungen, ebenso wie auch **R. Ditmar** diese Paraflecken als höher oder nieder vulkanisierte Stellen der Kautschukmasse auffaßt, die sich durch die Farbe von dem umgebenden normal vulkanisierten Produkt unterscheiden. **(Chem.-Ztg. 36, 505** und **833,** bzw. **Z. f. Kolloide 11, 36.)**

Zur Entfernung des weißlichen Beschlages von roten Gummiwaren, dessen Entstehung häufig dem überschüssigen Schwefel oder dem während der Fabrikation verwendeten

Talkum zuzuschreiben ist, kocht man die Gegenstände nach **Gummiztg. 1918, 785** in einer 5proz. Lösung von Natronlauge aus, bzw. wäscht die Ware mit Naphtha ab.

Als einzig wirksames Mittel zur Vermeidung der Verfärbung roter gewickelter Gummischläuche oder anderer mit Eisenoxyd oder Antimonpentasulfid gefärbter Kautschukwaren kommt nur die Vermeidung jeder Berührung des Gegenstandes mit Eisen in Betracht. Man arbeitet daher am besten in verzinnten oder aus Aluminium hergestellten Apparaten. Die rote Kautschukgrundmasse wird dann bei der Vulkanisation mit offenem Dampf ihre Farbe behalten. **(D. Repony, Zentr.-Bl. 1919, IV, 1055.)**

Nach einem eigenartigen Verfahren will **J. Macintosh, Dingl. Journ. 150, 237,** Guttaperchagegenstände dadurch widerstandsfähiger gegen Wärmeeinflüsse machen, daß er sie einige Sekunden bis mehrere Minuten in konzentrierte Schwefelsäure, dann in Wasser taucht und sie schließlich erschöpfend auswäscht.

Eine Masse zur Behandlung von Kautschukwaren besteht nach **A. P. 1 422 115** aus Anilin und Baumwollsamenöl.

Um Kautschukgegenstände von ihrem Geruch zu befreien, verwendet man nach **S. Bourne, Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1867, 120** Tierkohle, in die man die Gegenstände einbettet, worauf man die Behälter während 6 Stunden in einen etwa 50—80° warmen Raum einstellt.

Um Brauerschläuche geruchlos zu machen, wäscht man sie nach **Gummiztg. 26, 704,** zuerst genügend mit Wasser aus, verschließt sie dann an einem Ende durch einen Holzpfropfen, füllt sie bis zu $^3/_4$ mit heißem Wasser, setzt 1—$1^1/_2$ kg grobe Knochenkohle zu, verschließt dann noch das andere Ende, läßt den Schlauch so 12—16 Stunden liegen und spült schließlich mit Wasser aus. Die Knochenkohle kann wieder verwendet werden.

Um entvulkanisierten Kautschuk geruchlos zu machen, behandelt man das durch Auflösen in Steinkohlenteeröl und folgende Fällung regenerierte Produkt in Knetmaschinen mit Lösungen unterchlorigsaurer Salze, die man dann durch Waschen mit Wasser wieder beseitigt. **(D. R. P. 125 312.)**

Nach **D. R. P. 80 740** kann man die Rissebildung und das Hartwerden von Kautschukwaren verhindern, wenn man die fertigen Gegenstände in ein 100° warmes Paraffinbad taucht und sie dann bei 100° trocknet.

Hartgewordene Gummistöpsel kann man entweder durch einfaches Abdrehen auf der Drehbank oder dadurch wieder elastisch machen, daß man sie 10 Tage in eine 40—50° warme, 5proz. Sodalösung einlegt, mit reinem Wasser spült, die oberste allzusehr erweichte Schicht entfernt und nochmals mit lauwarmem Wasser wäscht. **(D. Essig-Ind. 23, 91.)**

Dagegen empfahl **W. Hempel, Ber. d. d. chem. Ges. 1882, 914,** hart gewordene Kautschukgegenstände zunächst in einer Schwefelkohlenstoffatmosphäre zu erweichen und dann in geschlossenen Gefäßen aufzubewahren, die etwas Erdöl enthalten.

Um vulkanisierten Kautschuk weich zu machen, wird er nach **E. P. 8987/1911** bis dicht unter die Vulkanisationstemperatur mit Leinöl erhitzt.

Zur Erzielung eines weichen Griffes bei Doppelware, die durch Guttapercha verbunden ist, verwendet man nach **D. R. P. 183 903** ein Seifenbad, das die Guttapercha erweicht, ohne sie zu lösen.

Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von Kautschukgegenständen legt man die Ware nach **Schwed. P. 34 006/11** in ein Bad, das aus Kollodium mit oder ohne Zusatz von Öl und Terpentinöl besteht.

Kautschukstöpsel lassen sich sehr leicht durchbohren und durchschneiden, wenn die dazu angewendeten Instrumente vorher in Kali- oder Natronlauge getaucht werden. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1872, 1632.)**

Stoffe, die als Schmiermittel für Gummi dienen können, ohne ihn anzugreifen, sind nach **Gummiztg. 26, 1039,** in erster Linie Glycerin, Graphit und Talkum, aber auch die wasserlöslichen Öle und Seifen, wie auch eine ganze Reihe der üblichen, jedoch fettarmen Schmiermittel, die ebenfalls hauptsächlich Graphit und Talkum enthalten müssen.

Als Ersatzmittel des zur Aufhebung der Klebrigkeit von Gummiwaren dienenden Talkums verwendet man in Fällen, bei denen es auf Farblosigkeit nicht ankommt, die fein zerkleinerten braunen Steinzellen des Korkes und erhält so ein nicht faulendes, ausgiebiges Gleitmittel von großer Wärmeisolierungskraft und Schwerbenetzbarkeit. **(D. R. P. Anm. K. 54 180, Kl. 39 b.)**

Das Festwachsen von Gummistopfen oder -schläuchen an Glas oder Metall läßt sich durch einfaches Bestreichen mit Vaselin verhüten, während festgewachsene Stopfen dadurch gelöst werden, daß man sie stramm anzieht und in den so entstehenden Zwischenraum zwischen Flaschenhals und Stopfen einige Tropfen Wasser einträufelt. **(F. Großmann, Chem.-Ztg. 1912, 417 ff.)**

Das Aufziehen der Kautschukschläuche auf Glas- oder Metallröhren erfolgt wesentlich leichter, wenn man dem sonst zu diesem Zwecke verwandten Glycerin etwa 30% Talkum zusetzt, das nach dem Eintrocknen des Glycerins als schmierender Bestandteil zurückbleibt. In **Chem.-Ztg. 1923, 72** finden sich nähere Angaben über die Relation der Dimensionen zwischen Röhren und dem aufzuziehenden Schlauche und dessen Befestigung auf dem Rohre durch Umschnüren mit Bindfaden oder Draht.

34. Kautschukwaren lagern, konservieren.

Nach **E. Johanson, Pharm. Zeitschr. f. Rußl. 1882, 328,** bewahrt man Kautschukgegenstände zweckmäßig in geschlossenen Gefäßen auf, in denen man Ammoniak verdunsten läßt.

Nach Beobachtungen von **Thal, Pharm. Post, Wien,** die 15 Jahre zurückreichen, werden Kautschukgegenstände am besten in Zinkblechkästen aufbewahrt, in denen sich Glasschalen mit festem Ammoniumcarbonat befinden.

Zum Lagern des Kautschuks bringt man ihn in mit Feuchtigkeit oder Erdöldampf gesättigte Luft und kann so sogar überarbeiteten Gummi bei tropischer Temperatur 6—7 Monate erhalten, wobei die Nachvulkanisation weiter vor sich geht, jedoch keine Oxydation oder Zersetzung eintritt. **(H. P. Stevens, Zentr.-Bl. 1920, IV, 648.)**

Nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1921, 71** hält sich kalt vulkanisierter Kautschuk am längsten in mit Feuchtigkeit oder Petrolätherdampf gesättigter Luft.

Nach **L. Schwedes** werden hartgewordene Kautschukschläuche wieder schmiegsam, wenn man sie in einem verschlossenen Gefäß in einer Chloroformatmosphäre hält. **(Chem. Ztg. Rep. 21, 606.)**

Nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1910, 172,** werden Gummischläuche am besten in destilliertem Wasser aufbewahrt. Dann folgen, was Wirksamkeit betrifft, Kalkwasser, 1proz. Sodalösung, 10proz. wässeriges Glycerin, $^1/_2$proz. Carbolsäure usw. Vgl. **Pohl, Gummimarkt 1911, 503.**

Die Aufbewahrung von Kautschukschläuchen unter Wasser wurde von **Mareck** schon in **Dingl. Journ. 239 (1881), 325,** empfohlen.

In **Gummiztg. 26, 179, 221** u. **413** ist empfohlen, Patentgummiwaren bei einer Temperatur von 2—6° in trockenen, gut durchlüfteten Räumen zu konservieren. Der Gummi wird zwar auf diese Weise etwas steif, hält sich jedoch jahrelang.

Nach einem Referat in **Chem.-Ztg. 1923, 72** bewahrt man die Kautschukwaren, besonders um sie vor der zerstörenden Wirkung der Sonnenstrahlen zu schützen, in Papier verpackt in gleichmäßig temperierten 10—12° warmen Räumen auf.

Über die Lagerung von Gummifäden und über den Schutz elastischer Gummigewebe vor frühzeitigem Zerfall siehe auch **Gummiztg. 26, 945** und **946.** Jedenfalls lassen sich allgemeine Grundsätze für das Lagern von Gummiwaren nur teilweise aufstellen und es muß von Fall zu Fall je nach der Örtlichkeit und der Art der Kautschukgegenstände die geeignete Methode gewählt werden. **(Gummiztg. 30, 402.)**

Über die Einwirkung der Kälte auf Gummiwaren, besonders auf die Gummibereifung, siehe **Gummiztg. 26, 738.** Vgl. auch **S. 754.**

In **Gummiztg. 26, 190** findet sich eine genaue Anweisung über die Behandlung von Gummimänteln. Man soll den gebrauchten nassen Mantel sofort an einem luftigen Orte, ohne ihn der Sonnen- oder Ofenwärme auszusetzen, ausgebreitet aufhängen und durch Lüftung dafür sorgen, daß der Mantel möglichst schnell trocknet. Auch bei längerer Nichtbenützung (z. B. im Winter) soll er nicht stark gedrückt, hängend aufbewahrt und öfter gelüftet werden. Gummimäntel dürfen nicht gebügelt werden, und man muß sie vor der Berührung mit jeder Art Fettstoff (Öl, Parfüm), ferner mit den gebräuchlichen Mottenmitteln (Naphthalin, Campher) und vor großer Kälte bewahren. Zur Reinigung nimmt man zweckmäßig lauwarmes Seifenwasser unter Zusatz von etwas Ammoniak, reibt die Flecke nicht zu kräftig mit einem weichen Stoff ab und läßt dann an der Luft trocknen.

Nach **D. R. P. 243 248** bleiben Kautschukwaren weich und elastisch, wenn man sie mit einer wässerigen Emulsion von 3—5% Terpineol einreibt, der man zur Verhütung des Entmischens Tragant, Gummi arabicum oder ein wasserlösliches Öl beifügt.

Nach **D. R. P. 221 310** und **Zusatz 243 346** besprengt oder imprägniert man die zu konservierenden Gummiwaren z. B. mit einer 10proz. Dimethylanilin- oder mit einer 3proz. Chinolinlösung in Benzol. Pneumatikmäntel werden innen und außen mit einer solchen Lösung bestrichen, worauf man vor der Verwendung und vor dem Talken gut trocknen läßt. **(S. F. Großmann in Chem.-Ztg. 1912, 1173.)**

Nach **Gummiztg. 26, 705** werden warm vulkanisierte Handschuhe in Blech-, kalt vulkanisierte in Holzkisten versandt, wobei man zweckmäßig das die Wärme schlecht leitende Torfmehl als Packmaterial benützt und die Waren möglichst wenig gedrückt einlegt.

Während des Lagerns hart und brüchig gewordene Kautschukringe werden wieder verwendbar, wenn man sie 4 Stunden in etwa 50° warmes, oder 24 Stunden in Paraffinöl von gewöhnlicher Temperatur einlegt. Die Ringe werden dann abgetrocknet und zweckmäßig in Wärmekästen noch etwa 1 Stunde auf 110—115° erhitzt. Dies gilt jedoch nur für Ringe aus gutem Material, die also neben Kautschuk und Schwefel höchstens 15% mineralische Füll- und Farbstoffe enthalten, während die Produkte, die unter Mitverwendung von minderwertigem Faktis, viel Schwefel, sauerstoffhaltigen Stoffen usw. fabriziert wurden, bei diesem Verfahren zerstört werden. **(Techn. Rundsch. 1905, 112.)** Es sei darauf hingewiesen, daß Gummiwaren, die nach längerem Lagern hart und brüchig geworden sind, die also Sauerstoff aufgenommen haben, durch kein bekanntes Mittel wieder weich und gebrauchsfähig gemacht werden können.

Über Aufbewahrung von Gummigegenständen für militärsanitätliche Zwecke siehe das Referat in **Pharm. Zentrh. 1911, 682.** Hartwerdende Kautschukgegenstände werden mit Aus-

nahme der elastischen Binden zur Auffrischung in 40° warmem Wasser gewaschen, das 5% Salmiakgeist enthält. Nach 15 Minuten werden die Gegenstände ebenso unter Kneten und Walken in einer 40° warmen, wässerigen Glycerinlösung weiterbehandelt. Die Gegenstände müssen, um Schimmelbildung zu vermeiden, vollständig getrocknet in Schränke gelegt werden, wo sie vor der Einwirkung direkten Sonnenlichtes geschützt sind. Weitere Vorschriften zur Konservierung von Gummiwaren in Militärlazaretten finden sich in **Chem.-Ztg. 1912, 447.**

Bei der Aufbewahrung von Gummiwaren erweist sich nach **Droste** direktes Sonnenlicht als das schädigendste Moment, während Luft in trockenem Zustande die Ware kaum angreift. Hauptbedingung für die Lagerfähigkeit ist aber in erster Linie die gute Qualität der betreffenden Ware. **(Pharm. Ztg. 60, 328.)**

Unvulkanisierte Gemische, die beispielsweise auf Vorrat hergestellt und allmählich aufgearbeitet werden, darf man keinesfalls dem Lichte aussetzen. Besonders Gemische mit hohem Gehalt an Mineralstoffen werden viel stärker angegriffen, als solche aus reinem Kautschuk und Schwefel. Am schädlichsten wirkt direktes Sonnenlicht, das jedoch sofort wirkungslos wird, wenn es vorher rotes Glas durchdringen muß. Indirektes Sonnenlicht wirkt zu etwa 65%, Werkstättentageslicht zu 12% und elektrisches Licht nur zu $1^1/_2$—1% ungünstig, bezogen auf Sonnenlicht. **(R. Repony, Zentr.-Bl. 1919, IV, 669.)**

Das Brüchigwerden des Kautschuks beruht auf der Einwirkung der Luft und des Lichtes. Man kann daher Kautschukwaren dadurch weich erhalten, daß man sie mit Gelatine oder ähnliche Kolloidkörper und Glycerin enthaltenden Massen überzieht, die überdies lichtundurchlässige Stoffe enthalten. **(D. R. P. 210 116.)**

Über die Lagerung von Kautschukwaren siehe auch **Gummiztg. 1921, 1016.**

35. Kautschuk- und kautschukhaltige Kitte. — Hufzement.

Über Klebmaterialien in der Kautschukindustrie siehe **Gummiztg. 26, 1812**; vgl. ferner [27].

Verschiedene Vorschriften für Kautschuk enthaltende Leime, die meist aus Schwefelkohlenstoff, Leinöl, Holzteer, Schellack, Füllmittel und organischen Lösungsmitteln in wechselnden Mengen zusammengesetzt sind, finden sich in **Caoutchouc et Guttap. 17, 10 150.**

Ein der Nässe widerstehender Firnis (Kitt) wird aus Kautschuk und rohem, bzw. für bessere Waren aus destilliertem Harzöl, bzw. als wasserbeständiger Universalkitt durch Zusammenschmelzen von gleichen Teilen gewöhnlichem Pech und Guttapercha in einem eisernen Gefäß erhalten. Er haftet sehr fest auf Holz, Stein, Glas, Papier, Kattun, Leinwand usw. **(Dingl. Journ. 147, 238.)**

Ein wasserdichtes Klebemittel von großer Zähigkeit gewinnt man durch Mischen von mit 3% Schwefelsäure vorbehandeltem und ausgewaschenem, venezianischem Terpentin und 10% Zinkweiß mit einer Leinöl-Kautschuk-Terpentinölquellung. **(Elsners Chem.-techn. Mitt. 1865/66, S. 118.)**

Den früheren englischen Marineleim erhielt man durch Verkochen einer Kautschuk-Erdölquellung mit der doppelten Menge Schellack. **(Polyt. Notizbl. 1849, 262.)** Oder man digeriert z. B. 4 Tage lang 1 Tl. Kautschuk und 3 Tl. Teeröl, dekantiert die Flüssigkeit und löst in ihr 3 Tl. Schellack. Die Masse wird in Formen gegossen, in denen sie fest wird. **(E. Stoeck, Seifens.-Ztg. 42, 377 und 400.)**

Die Herstellung eines kautschukhaltigen Klebstoffes aus 20—25 Tl. Steinkohlenteeröl, 1 Tl. Kautschuk und soviel Schellack, als zur Erzielung der Konsistenz des Produktes nötig ist, beschreibt **Winterfeld** in **Dingl. Journ. 1850, I, 398.** Auch dieses Produkt wurde mit dem Namen „Marineleim" bezeichnet.

Zur Herstellung von feuchtigkeitsbeständigen Klebmitteln bedient man sich nach **Seifens.-Ztg. 1908, Nr. 8** und **9** der überfetteten Klebstoffe oder anderer Kompositionen, die zumeist Harze oder Leinölfirnis enthalten. Man behandelt z. B. 100 Tl. Terpentin 12 Stunden mit 3 Tl. rauchender Schwefelsäure, verknetet hierauf mit 10 Tl. Zinkweiß und vermischt mit der Masse eine Lösung von 20 Tl. Kautschuk und 100 Tl. Leinölfirnis in 400 Tl. Terpentinöl. Zahlreiche weitere Vorschriften finden sich im Original.

Nach **F. P. 443 018** wird die Klebfähigkeit des Latex der Stechpalme ebenso wie die Undurchdringlichkeit und Isolierfähigkeit der mit diesem Klebstoff erhaltenen Schicht durch gleichzeitige Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff bedeutend gesteigert. Der erhaltene Klebstoff ist mit den verschiedensten klebenden Emulsionen von Gummi, Dextrin oder Gelatine mischbar und soll im Gemenge mit Kautschuk Verwendung finden.

Ein Kautschukkitt wird nach **Ö. P. Anm. 4829/08** aus Guttapercha, Schwefelkohlenstoff, Kautschuk und Leim hergestellt.

Um den Kautschukkitten eine etwas größere Härte zu verleihen, ersetzt man einen Teil des Kautschuks durch Guttapercha oder setzt dem Kitt neben Kautschuk auch noch Kolophonium oder Dammarharz zu. Ein derartiges, dem Kontinental-Panzerkitt ähnliches Produkt wird nach **Techn. Rundsch. 1910, 130,** hergestellt aus 20 Tl. Guttapercha, 40 Tl. Kautschuk und 10 Tl. Hausenblase in 160 Tl. Schwefelkohlenstoff oder aus 4 Tl. Kautschuk, 6 Tl. Japanwachs, 8 Tl. Kolophonium und 16 Tl. Benzin.

Zur Herstellung eines Klebstoffes für Kautschuk versetzt man nach **F. P. 456 146** eine Lösung von Kautschuk in Schwefelkohlenstoff mit Antimonpentasulfid.

Zum Kitten zerrissener Kautschukgegenstände taucht man die Rißstellen nach **C. Burnitz, Dingl. Journ. 139, 158** (vgl. **Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 1307**) in eine sirupdicke Lösung von Guttapercha in Schwefelkohlenstoff und behandelt mit einer Lösung von 1 Tl. Chlorschwefel in 10 Tl. Schwefelkohlenstoff nach, dann preßt man die hornartig gewordenen Bruchstellen fest aufeinander, läßt trocknen und überzieht schließlich den Gegenstand mit einem gewöhnlichen Gummilack.

Als Bindemittel für vulkanisierten Kautschuk oder Hartgummi verwendet man nach **D. R. P. 322 618** eine Lösung von Celluloid in Aceton, der man vor dem Gebrauch Schellack oder Harz ebenfalls in Aceton gelöst, zusetzt. Das Klebmittel bindet auch Hartgummistücke bei gewöhnlicher Temperatur schon nach wenigen Stunden.

Der einfachste Kitt zur Wiederherstellung schadhafter Gummischuhe besteht in einer dicken teigigen Lösung von Kautschuk in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff. (**Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 1307.**)

Das Ausbessern von Gummigaloschen ist ferner in **Gummiztg. 1921, 1237** beschrieben.

Zum Verlegen von Gummifliesen dient nach **Gummiztg. 26, 1151,** ein Kitt, der aus einem Gemenge von Guttapercha, Holzteer und Harz besteht, das man durch Erwärmen flüssig macht und auf die zu belegende Fläche aufstreicht. Für größere Flächen wird als Klebmittel ein billigeres Gemenge aus Leinölfirnis, Terpentinöl, Sikkativ und Bergkreide empfohlen.

Zum Befestigen von Dichtungsringen aus Kautschuk oder von Gummipolstern auf Steingut wäscht man die Ringe nach **Gummiztg. 26, 200,** zuerst mit Benzin und benützt als Kitt entweder ein heiß anzuwendendes Gemenge von Guttapercha und Pech oder einen Kautschukkitt, der erhalten wird, wenn man 10 Tl. Kautschuk in 120 Tl. Petroleum durch mehrtägiges Stehenlassen an einem warmen Ort in Lösung bringt und dann unter Erwärmen 20 Tl. geschmolzenen Asphalt einträgt. Wenn der Kitt nicht gleich benützt wird, muß er vor dem Gebrauch zuerst im Wasserbade und dann durch Erwärmen auf 150° wieder erweicht werden. Ein anderer Kitt zur Befestigung von Gummi auf Stein besteht aus einer, durch einen Leinenbeutel filtrierten Lösung von Mastix, Sandarak und einigen Tropfen Terpentinöl in Alkohol unter Zusatz einer warmen, konzentrierten Lösung von Hausenblase und Gelatine. Bei Anwendung all dieser Kautschukkitte empfiehlt es sich, die zu kittenden oder mit dem Kitte auszufüllenden Stellen mit einer verdünnten Lösung von Schwefelchlorür in Benzol zu überstreichen, da auf diese Weise die oberste Schicht des Kautschuks vulkanisiert wird, also erhärtet und ihre Klebrigkeit verliert.

Zur Befestigung von Kautschukplatten auf Holz und Metall bedient man sich nach **D. Gewerbeztg. 1871, Nr. 20** der nach 3—4 Wochen ruhigen Stehens aus einer 10proz. Bleichschellack-Ammoniakquellung erhaltenen Klebflüssigkeit.

Zur Herstellung eines kautschukkittartigen Klebstoffes aus gelatiniertem Holzöl, das für andere Zwecke nicht mehr verwendbar ist, verrührt man 60 kg des Materials mit 35 kg Kolophonium, 10 kg Manilakopal und 2 kg Ricinusöl in 200 l Benzol (in dem sich das Holzöl übrigens nicht löst, sondern nur aufquillt) zu einer feinen, von einer Lösung kaum unterscheidbaren Suspension. (**Seifens.-Ztg. 1912, 616.**)

Zur Herstellung eines Hufkittes erweicht man 40 Tl. Guttapercha und trägt sie in eine Schmelze von 25 Tl. Ammoniakgummi und 10 Tl. Kolophonium ein. Der Kitt wird warm in die gutgereinigten Hufspalten eingetragen und mit einem heißen Eisen festgedrückt. (**E. Stoeck, Seifens.-Ztg. 42, 377** und **400.**) Vgl. die Originalvorschrift in **Ill. Landwirtsch.-Ztg. 1881, Nr. 24.**

Einen Hufzement gewinnt man nach **Hagers Handbuch, S. 114,** aus 50—80 Tl. Stearinpech, 0,8—1 Tl. Schwefel, 7,5—25 Tl. Zement, 6—8 Tl. Sägemehl und 6—8 Tl. Werg. Die erstarrte Masse wird in siedendem Wasser erweicht und zum Ausfüllen der Hufe verwendet.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 170,** erhält man einen Hufkitt zur Ausfüllung und Verbindung gerissener Hufe aus konzentrierter Leimlösung, der man warm 2% Glycerin und 5% Carbolsäure zusetzt. Nach Ausfüllung der Risse und Erstarren des Kittes wird der Leim mit 40proz. Formaldehydlösung gehärtet. Auch Gemenge aus Mastix und Manganleinölfirnis (bleifrei) oder aus dicker, alkoholischer Schellacklösung und Horn- oder Sägemehl können mit Erdfarben gefärbt oder ungefärbt zur Anwendung gelangen.

36. Luftschlauchdichtungsmittel.

Über Dichtungsmittel für schadhaft gewordene Luftschläuche siehe die Patentliste von **M. Schall** in **Kunststoffe 1917, 4.** Vgl. **Gummiztg. 27, 1254.**

Über die Reparatur von Fahrradluftschläuchen siehe auch die Ausführungen in **Gummiztg. 1913, 1340.** Vgl. **ebd. Jhg. 1921, 958.**

Kautschukballdichtungsfirnis erhält man aus 32% Gummi arabikum, 60% Wasser, 8% Zucker; ein geringerer Zuckerzusatz macht den Firnis härter. Oder 28% Dextrin, 60% Wasser, 12% vom besten Leim; ein größerer Gehalt von Dextrin macht den Firnis härter. Oder man kocht 700 g weißen Leim, 200 g Gummi arabicum, 150 g Melasse $^1/_2$ Stunde lang, fügt nach dem Abkühlen 300 g Alkohol hinzu und reibt die ganze Mischung zuletzt durch ein Seidensieb. (**Dingl. Journ. 146, 231.**)

Zum Dichten von Luftschläuchen soll sich nach **D. R. P. 89 402** ein auf die Innenfläche des Schlauches gestrichener Brei von Glycerin und Talkum eignen.

Zur selbsttätigen Abdichtung der Luftradreifen verwendet man eine Suspension von Asbest, Bleioxyd, Magnesia oder Talkum in einer kochsalz- oder glycerinhaltigen wässerigen Leimlösung. Infolge der Zentrifugalkraft des in Umlauf befindlichen Reifens streben die Bleioxydteilchen stets nach der Peripherie, reißen die Asbestteilchen mit und dringen mit ihnen vereint sofort in etwa entstehende schadhafte Stellen ein. **(D. R. P. 302 691.)**

Zur Dichtung von Fahrradschläuchen bestreicht man diese nach **D. R. P. 95 740** auf der Innenfläche mit einer Lösung von Leim evtl. unter Zusatz von Glycerin.

Nach **D. R. P. 102 531** dichtet man Luftreifen durch Eingießen eines Gemenges von je 1 Tl. Dextrin und Ammoniakgummi und je 2 Tl. Wasser und Glycerin.

Zum Ausbessern von Fahrradreifen setzt man einer Kautschuklösung Thiohalogenide des Phosphors, Arsens und Antimons, evtl. im Gemenge mit den Thiohalogeniden der Metalle oder aromatischen Nitrokörper, als Vulkanisiermittel zu dem Zwecke zu, um die Vulkanisierung der Kautschuklösung bei relativ niederer Temperatur ausführen zu können. **(D. R. P. 183 648.)**

Um Fahrradschläuche luftdicht zu machen, bestreicht man die nach außen gekehrte innere Seite mehrere Male mit durch kochendes Wasser verdünntem Vogelleim (hergestellt aus den Früchten des Sebestenenbaumes) in der Weise, daß man vor jedesmaligem Auftragen wartet, bis die vorhergehende Schicht getrocknet ist. **(D. R. P. 188 149.)**

Nach **Dän. P. 14 619/10** wird ein Mittel zum Dichten von Luftschläuchen hergestellt aus 2 Tl. Pfeifenton, 10 Tl. geschlemmter Kreide, 1 Tl. engl. Rot, 20 Tl. Wasser und 1 Tl. Talkum.

Nach **D. R. P. 200 445** wird ein Kitt für Fahrradluftreifen hergestellt aus je 15 Tl. Kolophonium und Gummi arabicum, je 10 Tl. Dextrin und Kopal und je 5 Tl. Weinsäure und Weinstein. Die Mischung wird durch die Ventilöffnung in den Schlauch eingeführt, dann gießt man Wasser nach, bläst auf und verschließt.

Nach **D. R. P. 242 221** verwendet man zum Ausbessern von Fahrradluftreifen nicht eine vulkanisierende Lösung, sondern man klebt einfach einen Flicken auf die verletzte Stelle auf, der mit einer Lösung von Paragummi, Guttapercha, Antimonzinnober und Karmin in Petroläther imprägniert ist. Die so behandelte ausgebesserte Stelle wird dann während 12—20 Minuten (je nach der Schmiegsamkeit des Materials) zwischen 75—80° warmen Platten hohem Druck ausgesetzt.

Nach **D. R. P. 252 720** wirkt eine Mischung von 100 Tl. Kautschukmilchsaft, 3 Tl. Ammoniak und 2 Tropfen Formalin (pro Liter der Klebstoffmilch), in den inneren Schlauch des Luftreifens gebracht, als selbsttätig wirkender Kitt, der die undichten Stellen des Schlauches verstopft. Der Klebstoffsaft wird hergestellt aus Euphorbiaceenmilch oder Kautschuklatex, dem man dann, wie erwähnt, Formaldehyd als Konservierungsmittel und Ammoniak oder auch Glycerin zur Verhinderung der Gerinnung zusetzt.

Nach **D. R. P. 262 956** erhält man einen Kitt für Fahrradluftreifen durch Verrühren einer während eines Tages geklärten Lösung von 40 kg Gummiarabicumpulver und 10 kg weißem Dextrin in 130 l Wasser mit 20 kg Antimonpentasulfid und 20 kg Chlormagnesium. Schließlich erhält die pastöse Masse noch einen Zusatz von 40 kg Talkum. Das Mittel unterscheidet sich von den üblichen Präparaten vorteilhaft durch das Fehlen von Glycerin oder anderen Alkoholen, Fetten, Ölen, leicht verdampfenden Stoffen und Säuren.

Zum Abdichten von Luftkammern soll sich nach **F. P. 450 459** ein Gemenge von Traubenzucker, Glycerin, Talkum, Harz, Holzmehl, Gummi arabicum und Naphtha eignen.

Aus Gründen, die **F. Steinitzer** in **Gummiztg. 26, 1626** anführt und zahlenmäßig belegt, ist Kohlensäure als Füllmaterial für Automobil- und Fahrradluftschläuche nur geeignet, wenn man die Schlauchfläche mit einem genügend elastischen und gut auf Kautschuk haftenden Glycerinleim aus 100 Tl. Wasser, 20 Tl. Leim und 10—15 Tl. Glycerin bestreicht, während Leinöl und Asphaltlack, ebenso wie eine eingespritzte Paste von dicker Dextrinlösung und Asbestfaser nicht geeignet sind, die rasche Diffusion der Kohlensäure zu verhindern. Leinöl und Asphaltlack kommen auch wegen ihrer schädigenden Wirkung auf den Kautschuk nicht in Betracht.

Nach **E. P. 6866/1910** werden Flicken für Luftschläuche aus einem beiderseitig mit Kautschuk bedeckten, jedoch nur einseitig vulkanisierten Gewebe hergestellt.

Weitere Präparate zur Wiederherstellung der Luftschläuche von Fahrradreifen sind z. B. in **E. P. 5346/1912** und **28 408/1912** beschrieben.

Zur Ausbesserung von Beschädigungen in Radreifenmänteln bestreicht man die gereinigte Wunde mit einer Kautschuklösung und bringt sodann nach Verdunstung des Lösungsmittels einen Brei aus Paragummipulver und Paragummilösung auf. Man preßt dieses Gemenge innig mit den Wundrändern zusammen und kann den Radreifen dann schon nach 15—30 Minuten wieder verwenden. **(D. R. P. 308 277.)**

37. Kautschuk-Metallkitte, Kabelumhüllung. Metalleinlagen.

Nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1884, 1203** und **1204** stellt man einen Metall-Kautschukkitt her durch Lösen von 1 Tl. Schellack in 10 Tl. Ammoniak, einen durchsichtigen Kitt für Glas durch Lösen von 75 Tl. Kautschuk und 15 Tl. Mastix in 60 Tl. Chloroform.

Zur dampf- und luftdichten Abdichtung von Kautschukringen bedient man sich nach **Dingl. Journ. 249, 416,** einer Lösung von Kolophonium in 10 Tl. Ammoniakflüssigkeit, die man etwa 4 Wochen stehen läßt, worauf sie zur Verbindung des Kautschuks mit Metall oder Holz sehr gut geeignet ist.

Zum Befestigen einer Kautschuk- auf einer Messingplatte eignet sich nach **Techn. Rundsch. 1909, 618** ein heiß auf die gerauhte Messingplatte aufzutragendes Gemenge einer Schmelze von 9 Tl. Stangenschwefel und 2 Tl. Ceresin mit 15 Tl. schwarzem Pech, evtl. leistet auch eine Guttaperchafolie gute Dienste, die man zwischen Messing- und Gummiplatte einlegt, worauf das Ganze mäßig erwärmt und gepreßt wird.

Nach **Leipz. Drechsl.-Ztg. 1911, 326** befestigt man Gummibandagen auf Eisen mittels einer Lösung von Schellack in verdünntem Ammoniak, nach **Tischl.-Ztg. 1911, 175,** verwendet man zu demselben Zweck (Gummibandagen und Bandsägenblätter) ein Gemenge gleicher Teile Asphalt und Leim in warmer Lösung.

Zum Überziehen von Vulkanitplatten mit Metallfolien verwendet man, um eine innige Verbindung zwischen Metall und Kautschuk zu erzielen, Blätter aus der Legierung zweier Metalle, von denen das eine vom Schwefel gar nicht, das andere aber stark angegriffen wird, so daß beim Vulkanisationsprozeß die eine Platte bis zu einem gewissen Grade angeätzt wird. **(D. R. P. 170 361.)**

Vulkanisierter Kautschuk haftet am intensivsten an Metallen, die große Affinität zum Schwefel besitzen. Wenn daher andere Metalle mit einer aufvulkanisierten Kautschukschicht versehen werden sollen, überzieht man die Metallflächen vorher in der Weise mit einer dünnen Antimonschicht (oder auch Kupfer), daß man die entfetteten, bei hoher Temperatur getrockneten Flächen mäßig erwärmt, 2—3 mal mit einer 3proz., mit Weinsäure bis zur Klarheit versetzten Antimontrichloridlösung bestreicht, die Metallplatten völlig neutral wäscht und abermals bei hoher Temperatur trocknet. Während des Aufstreichens sind allzuheiße Salzlösungen zu vermeiden, da die Überzüge sonst schlecht haften. **(C. O. Weber, Gummiztg. 18, 255.)**

Um Kautschuk mit gewissen Metallen zu verbinden, rauht man die Metalloberfläche nach **D. R. P. 265 551** zunächst mit Schmirgelscheiben an, bringt dann die Gummiplatte mit dem Metall in Berührung und vulkanisiert beides bei 120—150°. Bei diesem Verfahren ist Bedingung, daß das Metall selbst aus einer Legierung von 52 Tl. Kupfer, 28 Tl. Zink und 3 Tl. Antimon besteht, oder daß ein anderes Metall mit dieser Legierung, am besten auf galvanischem Wege, überzogen wird. Nach dem Zusatzpatent bereitet man den Elektrolyten durch Auflösen der gegossenen Legierung in der fünffachen Menge Salpetersäure, Eingießen in Wasser, Neutralisieren mit Ammoniak und Zusetzen von Cyankaliumlösung unter Beigabe einer Lösung der Legierung von 60 Tl. Kupfer und 40 Tl. Zink (ohne Antimon). Näheres in der Schrift. **(D. R. P. 272 763.)**

Zur Herstellung festhaftender Überzüge von Kautschuk auf Gegenständen aus Eisen oder Stahl erzeugt man auf diesen eine Eisenoxydulschicht, die dann nach dem Aufbringen und Vulkanisieren des Kautschuküberzuges die feste Verbindung mit der Unterlage bewirkt. Es wird so die sonst nötige Verbindung mittels Antimonsalzes oder Weinsäure umgangen. **(D. R. P. Anm. E. 18 514, Kl. 39 a.)**

Beim Aufvulkanisieren von Kautschuk auf Metalle legt man zwischen die beiden Stoffe eine Lage, die aus einer klebrigen, balsamartigen, vom Kautschuk nicht aufsaugbaren Masse besteht. **(D. R. P. 326 541.)**

Das Festkleben von Gummidichtungen auf Metall verhindert man nach **Techn. Rundsch. 1910, 115,** am besten dadurch, daß man die Gummiringe in säurefreies Schmieröl legt oder sie mit Vaselin bestreicht, dem man, wenn die Dichtungen höhere Temperaturen auszuhalten haben, etwas Graphitpulver zusetzt. Für Zwecke der Nahrungsmittelindustrie kann man statt der Mineralöle auch Glycerin verwenden.

Um das Festbrennen von Kautschuk- oder Asbestkautschuk-Dichtungsringen zu verhindern, genügt es nach **Gummiztg. 26, 1369** die Ringe mit gutem Graphit einzureiben.

Zur Gewinnung einer den Gummi nicht angreifenden, das Festrosten der Fahrradmäntel an den Stahlfelgen verhütenden Masse mischt man 6,5 Tl. Graphit, 5 Tl. Wasserglas und 1,5 Tl. Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur. **(D. R. P. 277 546.)**

Über Kitte zur Befestigung von Kautschuk (Dichtungsringe) auf Stein siehe **Gummiztg. 26, 200.**

Benz, F., und F. Frank, Kautschukisolierte Leitungen. Berlin 1915.

Über die Kontrolle des Kautschukmaterials für isolierte Leitungen siehe **Chem.-Ztg. 1921, 1013.**

Das geeignetste Isolationsmaterial für Seefernsprechkabel ist Guttapercha, die allerdings den Nachteil besitzt, stark dämpfend zu wirken. Es wurde nun festgestellt, daß sich dieser Mißstand des hohen, dielektrischen Verlustwinkels dadurch beheben läßt, daß man der Guttapercha die natürlichen Harze entzieht, worauf man ihr durch Zusatz von natürlichem oder synthetischem Kautschuk die verloren gegangene Plastizität, bzw. Elastizität wieder verleiht. **(D. R. P. 303 871.)**

Über die günstigen Erfahrungen, die man mit Acetylcellulose an Stelle von Seide in Baumwolle als Isoliermittel für Kupferdrähte gemacht hat, siehe das Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 2003.** Es sei erwähnt, daß die Isolierung des Aluminiumdrahtes 25% mehr kostet als jene des Kupfers, doch werden starke Übertragungskabel gewöhnlich nicht isoliert.

Zur Herstellung von mit Cellulosemasse umspritzten Leitungsdrähten mischt man Cellulose im Gemenge mit vorher ebenfalls ausgekochten Textilfasern mit Bitumen unter Beibehaltung des in den Zellstoff eingedrungenen Öles und verwendet diesen Teig als Spritzmasse. **(D. R. P. 308 016.)** — Vgl. [147].

Bei Verwendung von Leinölfirnis für die Faserstoffisolierung elektrischer Leitungen setzt man der öligen Tränkungsmasse zur Verhinderung des Austrocknens durch Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur Zinkstaub oder andere Reduktionsmittel zu. **(D. R. P. 315 700.)**

Neuerdings isoliert man die Leitungsdrähte von Drahtspulen durch Oxydschichten, behandelt also z. B. einen Aluminiumdraht mit einem Oxydationsmittel, wickelt dann die Spule und behandelt sie in fertigem Zustande mit einem schwächeren Oxydationsmittel oder mit Wasser nach. **(D. R. P. 355 185.)**

Das Schwarzwerden der kautschukumhüllten Kabeldrähte beruht auf der Bildung von Kupfersulfid unter der Einwirkung des Vulkanisationsschwefels. Als einziger Schutz gegen die dadurch auftretende Korrosion der Drähte dient eine nicht zu dünne, am besten sogar doppelte Verzinnung, die zweckmäßig in einem Vorgang mit der Drahtbeizung, Abkühlung, Trocknung und Kautschukaufwicklung ausgeführt wird. Das Zinnbad darf kein Blei enthalten und ebenso soll der Schwefelgehalt des Kautschuks, bzw. die zur Vulkanisation verwendete Schwefelmenge 4% nicht übersteigen, da die Drähte sonst ebenfalls schwarz werden. **(F. Reinboth, Metall 1919, 159.)**

Bei Kunst- und Isoliermassen für thermometrische Zwecke, Kabelüberzüge usw. ist es häufig nötig, im Falle einer Überhitzung durch den elektrischen Strom die Temperatur durch das Auftreten einer Farbe sichtbar zu machen. Man bedient sich zu diesem Zweck nach **E. P. 4866/1909** gewisser Mischungen primärer oder sekundärer Amine (z. B. Diphenylamin) mit Nitroverbindungen (z. B. Nitrotoluol), die geschmolzen werden und kalt farblos sind, während sie beim Erhitzen einen roten Farbton annehmen, der beim Erkalten wieder verschwindet. (Escalinfarbe.) — Vgl. **[293]**.

Über die Verwendung von elektrisch geheiztem, mit Asbest umklöppeltem (die Umspinnung genügt nicht) Nickeldraht für Widerstandsöfen siehe **R. Lorenz** und **G. v. Hevesy, Zeitschr. f. Elektrochem. 1910, 185.**

Zur Herstellung eines metallisch elastischen Stoffes bettet man nach **D. R. P. 172 382** Drehspäne in verfilztem Zustande in Kautschuk, Guttapercha oder dgl. ein.

Über die Herstellung eines metallisch elastischen Stoffes aus Kautschuk und verfilzten Metallspänen siehe auch **D. R. P. 185 033.** Vgl. **Dingl. Journ. 236, 501.**

Kautschukabfallverwertung. Regeneration.

38. Allgemeines über Altkautschukaufarbeitung.

Die Kautschukregenerierung ist zunächst ein physikalischer Vorgang, nämlich das Herauslösen des nicht gebundenen Schwefels, dann ein chemischer Prozeß, der in einer teilweisen Depolymerisation des geschwefelten Kautschukmoleküls besteht. Bei der Weiterverarbeitung geht dann die Kautschuksubstanz unter Anlagerung neuer Schwefelmengen in eine höhere Vulkanisationsstufe als die anfängliche über. Vor der neuerlichen Vulkanisation müssen aus dem Altgummi die Faserstoffe, Gewebeteile usf. mechanisch oder chemisch entfernt werden. Die Trennung dieser Fremdkörper von der eigentlichen Kautschuksubstanz erfolgt meist auf mechanischem Wege, durch feine Vermahlung des Altmaterials und folgende Windsichtung. S. aber auch **[39]** u. f.

Völlige Entschwefelung der Masse wird nie erreicht, wird aber auch nicht angestrebt, sondern es kommt nur darauf an, die Kautschuksubstanz wieder weich und bildsam zu machen, bzw. es genügt bei Produkten, die große Mengen von Füllmitteln enthalten, diese zu beseitigen. Zu diesem Zweck löst man entweder die Kautschuksubstanz und filtriert sie von den Rückständen oder man löst die Gewebeteile und behält die Kautschuksubstanz zurück. Beide Verfahren werden im großen ausgeführt. Man arbeitet im allgemeinen, um die Füllstoffe zu lösen, entweder mit mäßig konzentrierten Mineralsäuren (**Mitschells** Säureverfahren) oder nach dem **Marks**schen Alkaliverfahren (unter Druck), das zu noch größerer Bedeutung gelangt ist.

Neueren Datums sind die Löseverfahren, bei denen Kautschuk aus dem zerkleinerten Altmaterial durch geeignete Lösungsmittel ausgezogen und nach Entfernen oder Absetzenlassen der Fremdstoffe mit Alkohol wieder gefällt wird. Diese Methoden bereiteten anfänglich Schwierigkeiten und vermochten sich erst später einzubürgern, da die Lösung der Kautschuksubstanz erst bei höheren Temperaturen genügend leicht erfolgt und bei diesen schon ein Abbau der Kautschuksubstanz stattfindet. Die Massen, die man so gewinnt, enthalten immer noch neben der Kautschuksubstanz lösliche organische Stoffe, die man jener z. B. mit Kautschukfällungsmitteln entziehen könnte, wenn das Verfahren genügend ökonomisch wäre. Schließlich wurden namentlich während des Krieges, Kautschukregenerate, die reich an nicht zu stark vulkanisierter Substanz sind, ohne besondere Vorbehandlung wie Rohkautschuk verarbeitet und waren dann immer noch jenen sog. Kautschukersatzprodukten überlegen, die aus organischen Stoffen mannigfacher Art bereitet werden. Sehr weiche Regenerate werden mittels Chemikalien gehärtet und man erhält dann Kautschukersatzmittel, die im Handel, je nach der vollzogenen Einwirkung als Chlorid- oder Dioxydsurrogate bezeichnet werden.

Eine allgemeine Methode zur Kautschukregeneration gibt es nicht. In jedem Einzelfalle muß das Verfahren der Art des Altmaterials und des gewünschten Endproduktes angepaßt werden.

Die Kautschukregenerierung war schon vor dem Kriege in kleinen Betrieben nur schwierig durchführbar und ist nunmehr ausschließlich Sache der Großindustrie, da diese während des Krieges völlig rationell arbeitende Methoden einführte, die jede Konkurrenz kleiner Unternehmungen ausschließt, wenn diese nicht über die nötigen Anlagen und ausgearbeiteten Verfahren verfügt. **(Gummiztg. 30, 147.)**

Auch in **Gummiztg. 26, 1594** wird darauf hingewiesen, daß es für mittlere und kleine Betriebe unvorteilhaft ist, Kautschukregenerate ebenso wie Faktis selbst herzustellen. Bezüglich der Begründung sei auf das Original verwiesen. Eine Regenerierungsanlage rentiert nach **S. 1679** (ebd.) erst bei einer Verarbeitung von 300 kg Abfall pro Tag.

Über die Wirtschaftlichkeit der Kautschukregeneration schreibt **F. Ahrens** in **Gummiztg. 1921, 928.**

Erwähnt sei noch, daß zahlreiche Kautschukregenerierungsverfahren, die auf Lösungs- und Fällungsvorgängen beruhen, zugleich Reinigungsmethoden für rohen Kautschuk oder Trennungsverfahren für Gummigemische sind, ein diesbezüglicher Hinweis findet sich bei den einzelnen Vorschriften der folgenden Kapitel.

Schließlich lassen sich sonst nicht weiter verwendbare Kautschukabfälle auch in der Weise verwerten, daß man die Kautschuksubstanz durch Erhitzen völlig abbaut. Das aus alten Gummiwaren durch trockene Destillation gewonnene Kautschuköl dient in seinem leichteren, zwischen 60 und 105° übergehenden Bestandteilen zur Herstellung von Lacken, während die Schweröle mit einem Pflanzenöl zu einem Firnis verkocht werden, den man dann nach Zusatz von 7—20% vom Gewicht des Kautschuköles Schwefel vulkanisiert. **(D. R. P. 3859.)**

Über Theorie und Praxis der Kautschukregeneration siehe die betreffenden Kapitel in den eingangs genannten Handbüchern, ferner: **P. Alexander, Chem.-Ztg. 1910, 788, 798, 807.** Die Regenerierung von Altkautschuk nach der Patentliteratur, bearbeitet von **O. Kausch, Kunststoffe 1911, 146.** Tabelle über Regenerieren und anderweitige Verwertung von vulkanisierten Kautschukabfällen, **E. I. Fischer, Gummiind. 4. Jahrg., Nr. 1, 2 u. 3.** Die Ausführung der Operationen und die nötigen Apparate beschreibt **P. Hoffmann** in **Kunststoffe 1912, 346.**

Vgl. **M. Warter:** Herstellung, Eigenschaften, Zusammensetzung von Regeneraten, und **T. Schopper:** Beschreibung eines neuen, zur Verarbeitung von mit Gewebeteilen durchsetzten Altgummis geeigneten amerikanischen Verfahrens, **Gummiztg. 30, 373,** bzw. **325.**

Theoretische Arbeiten über die Entschwefelung von vulkanisiertem Kautschuk, also seine Regeneration, mittels der verschiedensten Stoffe oder Methoden, unter denen sich nach **P. Bary** die Peroxyde des Bleies und des Mangans sowie Ferrioxyd bzw. für den freien Schwefel die Osmose besonders eignen, von **W. Hinrichsen, E. Kindscher, P. Alexander** u. a. finden sich in **Z. f. Kolloide 10, 147, 152,** ferner **11, 38** und **Chem.-Ztg. 36, 1289, 1340** und **1358** usw. — **P. Alexander** kommt zu dem Resultat, daß kein bekanntes Mittel imstande ist, den Vulkanisationsschwefel aus vulkanisiertem Kautschuk völlig und so zu entfernen, daß das Kautschukmolekül erhalten bleibt, doch kann man immerhin durch Entschweflung des vulkanisierten Kautschuks mit alkoholischer Natronlauge bei Gegenwart von Metallen unter Druck die Schwefelmenge von 4,35% auf 1,47% herabmindern. **(Zeitschr. f. Koll.-Chem. 1912, 38.)**

Über die Theorie der Kautschukvulkanisation im Zusammenhang mit der Möglichkeit der Regeneration des Kautschuks aus Vulkanisaten siehe ferner **C. Harries** und **E. Vonrobert, Ber. 49, 1390.**

Nach Untersuchungen von **A. Dubosc** sind die Vulkanisationsbeschleuniger zugleich Devulkanisatoren, d. h. man vermag zur Regenerierung des Altkautschuks jene Basen heranzuziehen, die durch ihren Stickstoffgehalt sonst die Bindung des Koagulates an den Schwefel begünstigen. Besonders dadurch, daß **Dubosc** in der Masse selbst Hexamethylentetramin erzeugte, gelang es ihm, von den 2,723% gebundenen Schwefels eines Vulkanisates 91,1% herauszulösen. Allerdings war es nötig, das Altmaterial, bzw. das vulkanisierte Produkt vorher in Tetrachlorkohlenstoff zu quellen und nach der Zerkleinerung der Masse einer Vorextraktion mit organischen Lösungsmitteln zu unterwerfen. In der Folge erhitzte **Dubosc** mit der gesättigten Hexamethylentetraminlösung unter Druck, und schließlich wandte er den Stoff bei Gegenwart von 80grädigem Alkohol an, der dadurch, daß er auch Lösungsmittel für Schwefel ist, den Devulkanisationsvorgang wesentlich beschleunigte. **(Zentr.-Bl. 1920, II, 139.)**

Eine zusammenfassende Arbeit über die Regeneration des Kautschuks von **P. Alexander** findet sich in **Gummiztg. 1921, 527 ff.**

39. Kautschukregenerierungsverfahren: Ohne Chemikalien, Dialyse.

In **A. P. 281 769** wird empfohlen die Gummiabfälle bloß mit Wasser zu mahlen und zu schlemmen, wodurch es gelingen soll, den Hauptteil der Verunreinigungen, die zu Boden sinken, abzuscheiden.

Auch in **D. R. P. 200 667** wird empfohlen die Abfälle durch bloßes Rühren mit kaltem oder heißem Wasser in verwertbares Regenerat und Rückstand zu trennen.

Zur Abscheidung der in vulkanisierten Kautschukgemischen enthaltenen Faserstoffe bringt man die Gemische kurze Zeit mit lauwarmem Wasser in Berührung und schöpft die auf der Oberfläche schwimmenden feinen Gummiteile von den Faserstoffen ab, die auf Grund ihrer größeren Benetzbarkeit zu Boden sinken. **(D. R. P. 303 171.)**

Ein Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk unter Anwendung von Hitze und Druck ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Luft aus dem Material während des Erhitzens und Pressens oder auch schon vorher absaugt, wodurch eine innigere Vereinigung zu einer einheitlichen Masse zustande kommt und die Oxydation des Materials verhindert wird. **(D. R. P. 245 640.)**

Nach einem anderen Verfahren erhitzt man die in dünner Schicht ausgebreiteten gemahlenen Kautschukabfälle im Vakuumschrank auf ungefähr 150°, sodaß der Schwefel wegsublimiert und ohne Zersetzung des Kautschuks ein für alle Zwecke der Gummifabrikation wiederverwendbares Produkt resultiert, das nach Zusatz von $3^1/_2$% Schwefel wieder vulkanisiert werden kann. **(D. R. P. 135 054.)**

Zum Regenerieren von vulkanisiertem Kautschuk erhitzt man ihn, ohne ihn zu schmelzen im Vakuum oder in Gegenwart inerter Gase auf hohe Temperatur und entzieht die Masse der bei hoher Temperatur schädlichen Lufteinwirkung durch schnelles Abkühlen in kaltem Wasser, Sodalösung oder Laugen. **(D. R. P. 302 995.)**

Zur Wiederverarbeitung von vulkanisiertem Weich- und Hartkautschuk preßt man das gekörnte Material evtl. nach Zusatz von Schwefel bei 150—200° unter 100—500 Atm. Druck zu Blöcken oder in Formen und erhält so ein völlig homogenes Material. **(D. R. P. 166 639.)**

Nach **E. P. 17 645/1910** werden die vulkanisierten Abfälle einfach so lange gemahlen, bis eine plastische, homogene Masse resultiert, die man mit Schwefel zunächst auf höchstens 120° erhitzt, um dann die einzelnen Platten, die man so erhält, bei etwa 145° und unter einem Höchstdruck von 150 Atm. zu vulkanisieren.

Zur Aufarbeitung von Altkautschuk walzt man die Masse wenigstens zwanzigmal zur dünnen Haut aus, wobei das Material eine Beschaffenheit erlangen soll, die seine direkte Weiterverarbeitung wie Rohkautschuk gestattet. **(Norw. P. 31 274.)**

Ein Verfahren zur Herstellung federnder Radbereifungen aus gebrauchsfähig gemachten alten Kautschuk- und Gummiteilen ist dadurch gekennzeichnet, daß man diese in Streifenform gebrachten, mit Gewebe überzogenen Teile nach Einschalten einer Cellonschicht preßt und in Spiralform zu einem Vollradreifen wickelt. **(D. R. P. 312 707.)**

Zur Reinigung von Kautschuk unterwirft man die zu reinigende Kautschuklösung und das reine Lösungsmittel dadurch, daß man sie beiderseitig einer halbdurchlässigen Membran anordnet und durchzirkulieren läßt, der Dialyse, und erhält so, da nur Schwefel, Harze und sonstige Verunreinigungen passieren können, den Kautschuk in reiner Form. Als Membran können zwischen zwei Lagen von Kattun oder Drahtgewebe angeordnete Kautschukblätter oder widerstandsfähige Stoffe von Art der Asbestpappe verwendet werden, die sich dann mit dem in den behandelten Lösungen enthaltenen Kautschuk vollsaugen, wodurch die Asbestpappe zur dialytischen Wirkung geeignet wird. Zwei weitere Ausführungsformen des Verfahrens beziehen sich auf die Art der Anordnung der Apparatbestandteile. **(D. R. P. 244 712.)** Nach einem Zusatzpatent behandelt man die zerkleinerten Kautschukabfälle oder den zu reinigenden Naturkautschuk hinreichend lang mit Xylol, entfernt die an Harzen und freiem Schwefel reiche Xylollösung und wiederholt dann die dialytische Xylolbehandlung mit Hilfe poröser Röhren, durch die man Xylol hindurchleitet, das allmählich der die Röhren umgebenden alten Lösung den sämtlichen Schwefel in dem Grade entzieht, wie er aus dem Kautschuk frei wird. **(D. R. P. 256 174.)** Nach dem weiteren Zusatzpatent hält man die zu dialysierende Lösung unter gleichzeitiger Erwärmung in sehr heftiger Wirbelbewegung, wodurch zwischen den einzelnen Teilchen des zu regenerierenden Kautschuks und der Lösungsflüssigkeit eine innere und eine äußere Reibung zwischen Lösung und Gefäßwand hervorgerufen wird, die eine rasche Depolymerisation des vulkanisierten Kautschuks bewirkt. **(D. R. P. 298 190.)**

40. Alkalien allein und mit organischen Lösungsmitteln.

Über die Kautschukregeneration mittels Ätzlauge, damals noch bereitet aus Ätzkalk und Soda im eigenen Betrieb, berichteten **Christopher** und **Gidley** erstmalig in **London. Journ. 1854, 169.**

Ehe man die Kautschukabfälle mit siedender alkalischer Lauge behandelt, soll es vorteilhaft sein sie zuerst der Einwirkung von Eisenspänen und verdünnter Schwefelsäure auszusetzen. **(D. R. P. 61 961.)**

Nach dem besten und vorwiegend geübten Verfahren der Kautschukregeneration erhitzt man die gemahlenen Abfälle mit 3proz. Ätznatronlösung, die das Material bedecken muß, im Druckgefäß bis zu 20 Stunden auf etwa 173°, wäscht das Produkt völlig aus und erhält ein Regenerat, das für viele Zwecke ebenso, zum Teil sogar besser, verwendbar ist als reiner Kautschuk. Dauer und Höhe der Erhitzung richten sich nach dem Prozentgehalt des Schwefels, den der Kautschuk enthielt. **(D. R. P. 119 127.)**

Zum Entvulkanisieren von Kautschuk sättigt man ihn mit kalter Natronlauge- oder Sodalösung, erhitzt die Masse dann unter Druck und wäscht die löslichen alkalischen Bestandteile nach dem Abkühlen heraus. **(E. P. 158 783.)**

Zur Regeneration von Kautschuk werden die Abfälle nach **D. R. P. 172 866** mit pulverförmigen, kohlensauren Alkalien oder mit Ätzalkalien gemengt, worauf man die Masse zur Entschweflung unter Preßdruck 2—3 Stunden auf 220—280° erhitzt. Nach einer anderen Ausführungsform setzt man den hochgefüllten vulkanisierten Kautschukabfällen überdies noch gepulvertes Harz zu. Dadurch, daß trockene Mischungen verarbeitet werden, spart man Apparate und erhält durch teilweise Entschweflung schon nach 2—3 Stunden ein zur Wiederverarbeitung brauchbares Produkt.

Oder man erhitzt das heiß mit Alkalilösung behandelte zerkleinerte Material in einem indifferenten Gasstrom bis nahe zum Schmelzpunkt. **(A. P. 1 198 975.)**

Zur Entfernung gebundenen Schwefels verrührt man das fein verteilte Altkautschukmaterial mit wasserfreiem Ätzalkali bei höherer Temperatur, neutralisiert dann die Lösung mit der entsprechenden Säuremenge und fällt die Kautschuksubstanz aus. **(A. P. 1 235 852.)**

Um aus regenerierten Kautschukabfällen die Gewebefasern zu entfernen, siedet man jene unter hohem hydraulischen Druck mit schwacher Ätzalkalilösung, wobei der Kautschuk nicht angegriffen wird, da keine Siedepunktsüberschreitung stattfindet. **(D. R. P. 190 506.)**

Zur Regeneration von Kautschukabfällen werden die Massen nach **D. R. P. 193 295** mit derselben Menge Wasser und derselben bis doppelten Menge Ätzalkali (Siedep. 150—1750°) gekocht und auf diese Weise, da der Siedepunkt der Flüssigkeit über dem Schmelzpunkt des Schwefels liegt, von diesem durch Bildung von Natriumpolysulfid befreit. Der gewaschene und getrocknete Kautschuk soll große Elastizität und Festigkeit besitzen und sich rasch wieder vulkanisieren lassen.

Zur Regenerierung erhitzt man das Altmaterial mit Wasser oder Lauge unter einem Druck von 200—500 Atm. auf etwa 210° und vermag so dem unangegriffen bleibendem Kautschuk die organischen und anorganischen Füllmassen und den Schwefel zu entziehen. **(D. R. P. 313 554.)**

Zur Wiedergewinnung von Gummi aus Abfällen erhitzt man die Masse unter Druck mit Sodalösung und leitet unter ständigem Rühren den elektrischen Strom durch den Kesselinhalt. Zweckmäßig setzt man der Sodalösung, um sie elektropositiv zu machen, Eisenoxyd zu und kehrt den Strom in periodischen Zwischenräumen um. Schließlich wäscht man das Produkt erschöpfend mit Wasser aus. **(D. R. P. 252 194.)**

Oder man erhitzt das Material in zerkleinertem Zustande, mit oder ohne Anwendung von Druck, unter Zusatz von Terpentinöl oder anderen Kohlenwasserstoffen und unter weiterem Zusatz von Schwefelalkali oder anderen Schwefel auflösenden Salzen mit Seifenlösung, die besser als Ätzalkali die ganze Masse durchdringt und doch, auch beim Arbeiten bei 110—180° unter Druck, die Kautschuksubstanz nicht angreift. **(D. R. P. 188 574.)**

Zur Regenerierung von Altgummi erhitzt man 1000 Tl. der Abfälle mit 3000 Tl. Benzol 3—4 Stunden im Druckgefäß auf 150°, bringt die Benzollösung nach Entfernung der ungelösten Anteile in das Druckgefäß zurück, erhitzt weitere 3 Stunden mit einer Lösung von 200 Tl. Ätznatron in 350 Tl. Wasser auf 150°, entfernt dann durch Destillation mit Wasserdampf das Benzol, trennt aus der schmierigen Masse das wässerige Alkali ab, erhitzt sie mit Wasser unter Druck und fällt die Kautschukmasse mit Säuren oder durch Rauchgase aus. **(D. R. P. 197 154.)**

Zur Regenerierung von Kautschuk aus cellulosehaltigen Kautschukabfällen bringt man das Rohmaterial nach **D. R. P. 266 887** in eine 20proz. kalte Lösung von Ätznatron, versetzt die Masse nach 3—5stündigem Stehen an einem kühlen Ort mit 10% Schwefelkohlenstoff (bezogen auf die trockenen Gummiabfälle) und schüttelt das Ganze in einem verschlossenen Gefäß während mehrerer Stunden. Man erhitzt dann das Gemenge von Cellulosexanthogenat und Kautschuk mit Wasser während 15—20 Stunden unter einem Druck von 7 Atm. und erhält so neben dem Kautschuk auch noch die Cellulose in verwendbarer Form.

Nach **E. P. 11 576/1910** bringt man das Material zuerst in heiße Wasserglaslösung und dann in eine Antimon-, Gerbsäure- oder Ammonsalzlösung, wäscht die Masse aus, behandelt sie mit Toluol und setzt sie schließlich in trockenem Zustande der Einwirkung von Phenol- oder Kresoldämpfen aus.

41. Metalle (Elektrolyse), Säuren, Salze, allein und mit organischen Lösungsmitteln.

Klebrige Kautschuksorten werden nach **F. P. 448 974** zur Verbesserung des Kautschuks zuerst mit Aceton entharzt, dann in der 7,5fachen Menge Xylol gelöst und mit 5% metallischem Natrium im Autoklaven auf 100° erhitzt. Nach Entfernen des Xylols im Vakuum und nach dem Waschen erhält man Produkte, die in gewöhnlichen Kautschuklösungsmitteln schwer löslich sind und sich gut kneten und vulkanisieren lassen. Bei Verarbeitung von Kautschukabfällen löst man 100 Tl. des Materials, die etwa 5—6% acetonlösliche Harze enthalten, mit 5 Tl. Natrium oder geschmolzenem Ätznatron, verknetet einige Minuten, erwärmt die Masse nach dem Erhärten etwa 24 Stunden auf 60° und löst dann den Kautschuk auf irgendeine Weise mit organischen Lösungsmitteln heraus.

Nach Versuchen von **F. W. Hinrichsen** und **E. Kindscher, Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Koll. 1912, 147,** kann man dem heiß vulkanisierten Kautschuk die Hälfte der in ihm enthaltenen chemisch gebundenen Schwefelmenge (3,55%) und den Vulkanisationsschwefel bis auf 1,75% entziehen, wenn man das Material im kupfernen Autoklaven mit Benzol und alkoholischer Natronlauge wechselnder Konzentration bei Gegenwart eines Stückes Zink erhitzt; der überschüssige, nicht gebundene Schwefel läßt sich bei ähnlicher Behandlung, jedoch mit metallenem Kupfer statt des Zinks, vollständig entfernen. Vgl. hingegen **P. Alexander, ebd. S. 252.**

Nach **D. R. P. Anm. F. 29 971 v. 24. Mai 1910** wird vulkanisierter Kautschuk entschwefelt, wenn man die Kautschukabfälle mit Benzolkohlenwasserstoffen in einen Autoklaven bringt, eine Kupfer- oder Bleiplatte einhängt, als Elektrolyt eine wässerige oder alkoholische Lösung von Ätzalkali oder Hydraten der Erdalkalien oder Natriumthiosulfat hinzufügt und auf 110—145° erhitzt. Die Metalle binden sämtlichen Schwefel, und der Kautschuk läßt sich durch Filtration und Eindampfen des Filtrates in sehr reiner Form gewinnen.

Zur Regenerierung von vulkanisiertem Kautschuk behandelt man die Abfälle nach **D. R. P. 75 063** mit Metallegierungen, die leicht staubfein pulverisierbar sind und sich mit Schwefel direkt verbinden (Eisen, Kupfer, Zinn, Blei, Zink, Quecksilber, legiert mit Wismut, Natrium, Antimon, Arsen, Schwefel oder Phosphor). Zu gleicher Zeit wird ein, die Kautschukmasse quellendes Lösungsmittel, das chemisch weder auf das Metall noch auf den Kautschuk einwirkt, beigegeben (Benzin, Benzol, Chloroform u. dgl.). Die erhaltene Kautschuklösung wird entweder direkt verwendet oder zur Wiedergewinnung des Materials in dünnen Schichten getrocknet.

Nach **F. P. 415 218** extrahiert man den Reinkautschuk aus vulkanisierten Produkten mit Kohlenwasserstoffen, die über 130° sieden (Xylol, Naphthalin), unter einem Druck bis zu $3^1/_2$ Atm. unter Beigabe von Metallen oder Metalloxyden, um den Schwefel zu binden. Vgl. **F. P. 418 809, Zusatz 14 241**: Kautschukregenerierung durch Entvulkanisieren des Kautschuks mit Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von schwefelbindenden Oxyden, Oxydulen, Superoxyden oder Sulfiden des Eisens, Kupfers, Bleies bzw. Mangans und Zinks oder Bleies.

Nach **E. P. 2340/1879** behandelt man die Abfälle zur Entfernung der Webstoffe und beigemischter Metalle mit warmer Salzsäure, löst das zurückbleibende Material in einem Kautschuklösungsmittel, filtriert und dampft die Lösung ein.

Zum Regenerieren von vulkanisiertem Kautschuk kocht man nach **D. R. P. 220 393** das zerkleinerte Material mit einer Mischung gleicher Teile 60grädiger Schwefelsäure und konzentrierter Salzsäure mit 8 Volumenteilen Wasser. In etwa 30 Minuten ist das Fasermaterial zerstört; die poröse, aufgequollene, weiß oder gelblich gefärbte Masse wird nachträglich in einer alkalischen Lösung gekocht. Diese richtige Säuremischung entfernt den freien Schwefel schon bei einer den Kautschuk nicht schädigenden Temperatur, doch muß die Gegenwart von oxydierenden Mitteln vermieden werden, da sich sonst Chlor entwickeln würde.

Auch in **A. P. 295 615** wird empfohlen, den Kautschukabfall zur Zerstörung der Baumwollfasern mit Salz- oder Salpetersäure zu behandeln.

Über Regenerierung von Gummiabfällen mit etwa 50% Schwefel- oder Salzsäure unter Zusatz von Fluorwasserstoffsäure oder 1,8 l Benzin zur Erleichterung der Abscheidung mineralischer Beimengungen oder der Gewebebestandteile siehe **D. R. P. 18 186.**

Zur Wiedergewinnung von Kautschuk erhitzt man kleine Kautschukstücke zuerst auf eine Temperatur unterhalb der Vulkanisationsgrenze, behandelt sie dann mit Salz- oder Schwefelsäure allein oder in Gegenwart eines löslichen Halogensalzes, z. B. Calciumchlorid, im Überschuß und dann mit Ätznatronlösung. Nach völliger Neutralisierung wird der Kautschuk dann durch Erhitzen mit Wasser auf hohe Temperaturen wieder plastisch gemacht. **(A. P. 1 196 334.)**

Nach **E. P. 12 477/1911** entvulkanisiert man Kautschukabfälle durch Kochen von 25 Tl. des Materials mit etwa 60 Tl. 20proz. Salzsäure, bringt nach Ablassen der Lösung das gewaschene Material mit 1proz. Sodalösung zuerst im offenen Gefäß zum Sieden, setzt weiterhin Soda zu und erhitzt im Autoklaven auf 155—180°. Dann wäscht man, preßt und trocknet.

Über Aufarbeitung von Altkautschuk durch Behandlung mit einer der drei wässerigen Lösungen von Brechweinstein und Gerbsäure, Gerbsäure und Calciumsulfit oder Brechweinstein und Calciumsulfit siehe **D. R. P. 104 356.**

Zur Entschweflung von Kautschuk behandelt man die Abfälle nach **D. R. P. 112 017** (vgl. **E. P. 17 596/1910**) mit Lösungen von schwefligsauren, nach **D. R. P. 112 500** mit solchen cyanwasserstoffsaurer Salze. Nach einem Zusatzpatent arbeitet man mit Sulfiten über 100° unter Druck. **(D. R. P. 150 271.)**

Zur Gewinnung von reinem Kautschuk aus den Rohstoffen behandelt man diese nach **D. R. P. 194 545** im zerkleinerten Zustande vor der Extraktion mit einer Lösung von 10% Calcium- oder Magnesiumsulfit in schwefliger Säure. Man kocht mehrere Stunden, entzieht so dem Rohmaterial Gerbstoffe, Farbstoffe und andere Verunreinigungen, läßt die Lauge ab, wäscht, trocknet und extrahiert mit organischen Lösungsmitteln.

Nach **A. P. 1 189 721** wird Altkautschuk, der Bleisulfid enthält, zur Wiedergewinnung der Kautschuksubstanz mit Zinksulfat behandelt.

Zur Aufarbeitung von Kautschukabfällen werden diese mit faserzerstörenden Mitteln (Mineralsäuren, Chlorcalcium usw.) bei Gegenwart nicht flüchtiger, organischer Substanzen (Teer, Pech, Harz, Invertzucker u. dgl.) erhitzt. Der Teerzusatz beträgt bei alten Radreifen 3—5%, bei schlechterem Material etwa 2%. **(D. R. P. 198 323.)**

Man erhitzt 10 Tl. vulkanisierte Abfälle unter Druck mehrere Stunden mit 100—200 Tl. Toluol oder Xylol, filtriert von den anorganischen Bestandteilen und leitet in das Filtrat bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein. Das gebildete Produkt kann durch Ausfällen mit Petroläther oder Alkohol oder durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum und Ausfällen mit Alkohol gewonnen werden, worauf man es mit Alkoholäther wäscht oder aus Chloroform umfällt und mit

50—100 Tl. Pyridin unter Rückfluß, je nach dem Ausgangsmaterial, 12—50 Stunden auf 110—150° erhitzt. In Wasser gegossen, scheidet sich aus der dunklen Lösung der regenerierte Kautschuk fast quantitativ ab, das Pyridin wird wiedergewonnen. Nach zwei Zusatzpatenten bewirkt man die Zersetzung des Chlorwasserstoffkautschuks durch Erhitzen mit Basen, bzw. Carbonaten oder anderen Salzen schwacher Säuren bei gewöhnlichem oder Überdruck bei 110—130°. **(D. R. P. 267 277, 267 993, 267 994.)**

42. Öle, Erdöl(-produkte), Teer(-öle).

Nach **D. R. P. 180 150** löst man die Abfälle in Harzöl und fällt den Gummi aus der Lösung durch Aceton aus.

Zur Regenerierung von Gummiabfällen werden sie nach **D. R. P. 109 827** solange mit Leinöl oder einem ähnlichen, mit Schwefel reagierenden Öl behandelt, bis sie in Lösung gehen, dann vulkanisiert man das Gemisch mit Chlorschwefel oder Schwefel.

Zur Regenerierung des Kautschuks aus Kautschukabfällen erhitzt man letztere nach **D. R. P. 195 417** 2—3 Stunden bei 4 Atm. Druck mit 10—20% eines Firnisses, den man durch Kochen von Leinöl bis zur Verdickung erhält. Die sich bei dieser Operation entwickelnden flüchtigen Bestandteile brennt man ab. Dann trennt man den Kautschuk durch Waschen von dem mit Schwefel angereicherten Firnis und erhält so, da das Leinöl den gesamten freien Schwefel des Altmaterials aufnimmt, ein in Benzin oder Schwefelkohlenstoff völlig lösliches Produkt.

Nach **F. P. 428 183** quellt man den Altkautschuk in einem Gemenge von Leinöl und Petroleum, löst ihn dann durch Erwärmen in dem Flüssigkeitsgemenge auf und verarbeitet das nach der Filtration und nach Entfernung der Lösungsmittel zurückbleibende Regenerat wie üblich. Vgl. **D. R. P. 126 968.**

Zur Trennung des vulkanisierten Kautschuks von Geweben und Metalleinlagen behandelt man das zu regenerierende Material in der Kälte mit der doppelten Menge der bei 140—170° übergehenden Fraktionen gewisser Erdölarten aus Niederländisch-Indien (White spirit) und erhitzt sodann im geschlossenen Gefäß auf 140°. Nach einigen Stunden ist der Kautschuk in eine Gallerte verwandelt, die nicht klebt und nicht zäh ist und von den Fremdkörpern leicht getrennt werden kann. **(D. R. P. 277 505.)**

Bei der Verarbeitung von Gummiabfällen ist nach **E. Schulze, Gummiztg. 1904, 24,** ein Zusatz von Erdöl, besonders bei stärker vulkanisierten Abfällen, nützlich. Abfälle, die über 1% freien Schwefel enthalten, sind durch heiße Lauge oder nach vorhergehender Befeuchtung mit nicht flüchtigem, schwerem Öl durch strömenden Dampf von 115° vorher zu entschwefeln, damit sie während der Plastizierung nicht nachvulkanisieren.

Nach **A. P. 986 931** wird Altkautschuk mit einem Gemenge von chinesischem Holzöl und einem Kautschuklösungsmittel behandelt. Aus der Lösung wird der Kautschuk gefällt. Vgl. **D. R. P. 119 635** und **119 637.**

Zum Regenerieren von Altgummi löst man die gemahlene Masse in demselben Gewicht Ricinusöl bei 180—200°, gießt die abgekühlte Lösung in das doppelte Volumen von 90proz. Weingeist, scheidet die alkoholische Ricinuslösung von der zäh ausgeschiedenen Kautschukmasse ab und wäscht sie zuerst mit Alkohol, dann zur Beseitigung der klebrigen Eigenschaft des Produktes mit warmem, natronlaugehaltigem Wasser und schließlich mit reinem Wasser. **(D. R. P. 120 810.)**

Über Kautschukregenerierung mit Hilfe der von **N. Schercheffsky** aufgefundenen Naphthensäuren siehe **D. R. P. 218 225.**

Nach **E. P. 28 613/1909** wird Rohgummi bei 40—50° mit einem tierischen oder pflanzlichen Öl behandelt, die Mischung mit Wasser versetzt und die Emulsion in aufrechtstehenden Gefäßen zum Absitzen gebracht. Der ausgeschiedene Körper wird in reinen Teer eingetragen, das Ganze im Sauerstoffstrom erwärmt und der reine Kautschuk mit Alkohol ausgefällt.

Um dem aus Abfällen wiedergewonnenen Kautschuk die schmierige Beschaffenheit zu nehmen, ihn „nervig" zu machen, erhitzt man die beispielsweise aus zerkleinerten alten Gummischuhen mit Steinkohlenteerölen erhaltene, vom Lösungsmittel befreite Kautschukmasse nach **D. R. P. 249 802** in einer heizbaren, verschlossenen Knetmaschine unter einem Druck von 3 Atm. etwa 5 Stunden.

Zum Regenerieren von Kautschuk vermischt man die Abfälle nach **D. R. P. 171 037** außer mit flüchtigen Lösungsmitteln auch noch mit Körpern, die den Schwefel aufnehmen und sich dabei selbst kautschukartig verändern. Man behandelt also z. B. 1000 kg Altkautschuk mit 3000 kg Lösungsmittel (Erdöl- oder Teerdestillat) und erhitzt unter Hinzufügung von 150 kg Naturasphalt oder 100 kg Guayule, einer Fettsäure usw. unter gelindem Druck, destilliert das Lösungsmittel ab und verarbeitet den Rückstand wie üblich zwischen Walzen auf Plattenmaterial.

Zur Regenerierung von Altgummi behandelt man den fein gemahlenen Gummiabfall mit einer Mischung von schwefelbaren Ölen und Metallsulfiten bei erhöhter Temperatur und evtl. bei erhöhtem Druck und erhält so, vermutlich wegen der gleichzeitigen Bildung von Faktis, ein sehr plastisches Produkt, das als solches oder im Gemenge mit Rohgummi verarbeitet werden kann. **(D. R. P. 275 061.)**

43. Organische Lösungsmittel.

Nach **E. P. 147 628** erhitzt man den Altkautschuk mit einem organischen Lösungsmittel unter Druck bei gleichzeitiger mechanischer Behandlung auf etwa 140°, filtriert sodann, verdampft zur Gewinnung des Kautschuks das Lösungsmittel und verwendet das Gewebematerial in der Papierfabrikation.

Ein mechanisches Verfahren der Kautschukregeneration mit Hilfe eines Kautschuklösungsmittels ist in **D. R. P. 355 768** beschrieben.

Auch in **A. P. 1 385 869** ist ein Verfahren zur Kautschukregeneration mittels Lösungsmittel unter Druck beschrieben.

Nach **A. P. 965 098** extrahiert man den Kautschuk aus dem Alt- oder Rohmaterial mit Kautschuklösungsmitteln in so geringer Menge, daß eine Kautschukgelatine entsteht; diese wird dann mit einem Harzlösungsmittel behandelt, worauf man die Harzlösung dekantiert und aus dem Rückstand zur Gewinnung des reinen Kautschuks das Lösungsmittel abdestilliert.

Nach **D. R. P. 229 386** zerlegt man Rohkautschuk in wertvolle und minderwertige Anteile durch Anwendung eines Gemisches von Lösungsmitteln, die zum Teil den Kautschuk allein, zum Teil die begleitenden Harze lösen (z. B. Alkohol-Benzolgemenge). Vgl. **E. P. 23 110/1909** und **9686/1910.**

Zur Extraktion der Harze aus Rohkautschuk verwendet man nach **A. P. 933 638** zunächst Alkohol, dann eine Mischung von 1 Tl. Benzol mit 2—4 Tl. Alkohol und schließlich wieder Alkohol. Die Aufarbeitung alter Kautschukgegenstände zur Wiedergewinnung des Kautschuks durch Kochen der Abfälle mit 10 kg Schwefelkohlenstoff und 250 g reinem Alkohol (für 100 kg des Materials) wurde schon von **Bacon** vorgeschlagen. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1857, 79 u. 1514.)**

Zur Isolierung des Kautschuks wird in **A. P. 978 696** die Anwendung eines Gemenges von Schwefelkohlenstoff und Aceton vorgeschlagen.

Zur Abscheidung des dem vulkanisierten Kautschuk mechanisch beigemengten Schwefels erhitzt man die Abfälle (10 kg) nach **D. R. P. 202 130** mit der doppelten Menge Schwefelkohlenstoff 10 Stunden unter Druck, filtriert und dampft die Flüssigkeit zur Wiedergewinnung des Lösungsmittels ein. Der zurückgebliebene breiige Rückstand wird mit der doppelten Äther- oder Benzinmenge extrahiert, man filtriert vom ungelösten Schwefel, destilliert das Lösungsmittel ab und erhält 30—50% reinen Gummi.

Zur Kautschukregenerierung behandelt man das Altreifenmaterial mit Xylol bzw. einem Fichtenholzdestillat vom Siedepunkt über 200° und vom spez. Gewicht 0,88 und 0,96. **(A. P. 1 182 071 und 1 178 483.)**

Nach **E. P. 23 110/1909** werden Kautschukabfälle zur Wiedergewinnung des Kautschuks bei 40—50° mit geringen Mengen eines Lösungsmittels (Phenol, Naphtha, Chloroform) gequellt und zugleich wird ein Lösungsmittel, wie Aceton zugefügt, das den Kautschuk nicht löst, wohl aber den Schwefel. Das entschwefelte Produkt wird bei 140—210° mit 10—30% einer neutralen Seife behandelt, die aus dem Harz des natürlichen Kautschuks bereitet wird.

Nach **E. P. 9588/1910** extrahiert man aus dem Rohprodukt die dem Kautschuk beigemengten Harze mit Acetonöl (das ist ein Gemenge aliphatischer Ketone, das bei der Acetonherstellung resultiert), evtl. unter Zusatz von Alkalien, Alkoholen oder Estern.

Zum Reinigen von Kautschuk wird nach **A. P. 890 216** und **890 217** ein Gemisch gleicher Teile von Methylacetat und Aceton oder Äthylalkohol verwendet. Besonders verwendbar ist das Produkt, das aus Holzgeist hergestellt wird und unter dem Namen Methylaceton bekannt ist.

In **F. P. 449 190** wird empfohlen, die Gewebe aus vulkanisiertem Kautschuk in der Weise zu entfernen, daß man die Gegenstände mit Benzin, Tetrachlorkohlenstoff oder einem anderen Kautschukquellungsmittel oder -lösungsmittel behandelt, die eine Ablösung der Faserstoffe bewirken.

Oder man löst den Kautschuk unter Druck in Benzin, läßt die Lösung zum Absitzen der Verunreinigungen 24 Stunden stehen, dekantiert und entfernt das Lösungsmittel. **(F. P. 416 301.)**

Nach **E. P. 22 222/1909** regeneriert man den Kautschuk aus feingepulvertem Altmaterial durch Erhitzen mit Benzin u. dgl. unter Druck bei gleichzeitiger mechanischer Bearbeitung der Masse durch mechanische Knet- und Rührvorrichtungen.

Zur Wiedergewinnung von Kautschuk aus Weichgummiwaren löst man ihn in Tetrachloräthan und destilliert das Lösungsmittel mit Wasserdampf ab. **(E. P. 10 146/1915.)**

Zur Regenerierung von vulkanisiertem Kautschuk behandelt man z. B. 2,8 g Gummischlauch während 15 Stunden auf dem Wasserbade mit einer Lösung von 40 g Dichlorhydrin in 150 g Benzol, vertreibt dann das Lösungsmittel mit Wasserdampf, wäscht den zurückgebliebenen Kautschuk mit Alkohol und erhält so 2,4 g Regenerat, das sich wie üblich mit Schwefel vulkanisieren läßt. In der Schrift **(D. R. P. 268 843)** finden sich noch zehn weitere Beispiele zur Aufarbeitung von Altgummi nach diesem Verfahren.

Nach **D. R. P. 202 850** werden Kautschukabfälle mit Äthern der heterocyclischen, fetten oder aromatischen Reihe, z. B. der doppelten Menge Isoamyläther, die über 100° sieden, mehrere Stunden auf 100—130° erhitzt. Man verdünnt dann mit demselben Äther oder mit niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen, filtriert in geschlossenen Apparaten und befreit die klare Kautschuklösung durch Destillation von dem Lösungsmittel. Zum Schluß werden die Kautschukmassen

mit Alkohol oder Aceton behandelt. Weiter eignen sich die Äther von Kresol, Resorcin, Pyrogallol, Eugenol, Borneol, ferner auch Diphenyloxyd, Safrol usw.

Zur Aufarbeitung von Rohkautschuk oder Regenerat löst man das Material in Cyclohexanon unter evtl. Zusatz anderer Lösungs- und Quellungsmittel, fällt aus der konzentrierten Lösung mit Benzin oder Benzol die Verunreinigungen und Farbstoffe aus, filtriert oder dekantiert und destilliert die Lösungsmittel ab. **(D. R. P. 336 146.)**

Nach **F. P. 414 759** werden Kautschukabfälle regeneriert durch Behandlung mit einem Lösungsmittel (Terpentinöl oder Naphthalin) im Autoklaven bei 120—140° und Eingießen der Lösung in eine große Menge des Lösungsmittels. Die Mineralstoffe sinken zu Boden, aus der konzentrierten dekantierten Lösung wird der Kautschuk ausgefällt. Vgl. **E. P. 21 074/1910:** Die Aufarbeitung von Altkautschuk mit 2,5% seines Gewichtes Terpentinöl im Autoklaven.

Das Entschwefeln des vulkanisierten Kautschuks durch mehrstündiges Erwärmen der zerschnittenen Masse mit Terpentinöl, das 5% Alkohol und 15—25% Äther enthält, wurde schon von **A. V. Newton** im Jahre 1855 in England zum Patent angemeldet. **(Dingl. Journ. 137, 209.)** Vgl. die Verwendung von Campher in **E. P. 19 739/1910.**

Nach **D. R. P. 200 465** verwendet man statt des Terpentinöles sein Umwandlungsprodukt mit Schwefelsäure als Lösungsmittel für den Kautschuk. Dieses Produkt besitzt große Verwandtschaft zum Schwefel und wird in dem Maße, als es ihn den Kautschukabfällen entzieht, selbst vulkanisiert. Ein Überschuß des Produktes kann mit Aceton, in dem Kautschuk selbst nicht löslich ist, entfernt werden.

Nach **D. R. P. 206 048** wird ein benzinlösliches Produkt aus vulkanisiertem Kautschuk erhalten, wenn man die Gummiabfälle mit Terpineol in Lösung bringt. Nach Entfernung des Terpineols löst sich das erhaltene Produkt leicht in Benzin; diese Lösung kann, da sie sich auch mit Leinöl oder Leinölfirnis ohne Trübung oder Ausfällung mischt, zur Darstellung von Lacken, Firnissen, Imprägnierungsmitteln u. dgl. dienen.

Kautschukabfälle werden nach **D. R. P. 221 066** regeneriert, wenn man sie in gemahlenem Zustande mit der doppelten Menge Terpineol bei 100—150° behandelt. Wenn der Kautschuk gelöst ist, fügt man die 4fache Menge Benzin zu, rührt durch, filtriert, destilliert aus dem Filtrat das Benzin ab und fällt den Kautschuk aus der zurückbleibenden Terpineollösung mit Alkohol oder Aceton aus. Das Terpineol führt den Kautschuk in eine wirkliche Lösung über, ohne seine Eigenschaften zu beeinträchtigen, das Benzin fällt nur die Verunreinigung, Alkohol und Aceton nur den Kautschuk, nicht aber die Verunreinigungen.

Zur Regenerierung von Kautschukabfällen oder zur Gewinnung von reinem Kautschuk aus dem Rohmaterial löst man nach **D. R. P. 225 229** die zerkleinerten Kautschukabfälle bei 120 bis 140° in der 4—8fachen Menge Eucalyptol (Cineol), verdünnt sodann mit etwa 4 Tl. Benzol, zieht die klar Lösung ab, vertreibt das Benzol, fällt den Rückstand mit Wasser und verjagt mit Dampf das Eucalyptol. Die zurückbleibende Kautschukmasse wird wie üblich aufbereitet.

44. Basen, Aldehyde, Phenole; Protein.

Zum Regenerieren von vulkanisiertem Weichgummi löst man die Abfälle nach **D. R. P. 99 689** in Basen von Art des Anilins, Toluidins oder Xylidins und wandelt durch Zusatz von Säure die Basen in Salze um, wobei sich der Gummi aus der wässerigen Lösung abscheidet. Oder man löst die Basen-Kautschuklösungen in Holzgeist oder einem anderen Stoff, in dem der Gummi unlöslich ist.

Zur Gewinnung von reinem Kautschuk werden nach **D. R. P. 195 230** z. B. 10 kg Rohprodukt mit 15 kg Anilin und 5 kg Wasser 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann wird der Rückstand von der Lösung getrennt, gewaschen und getrocknet. Die Lösung wird zur Wiedergewinnung des Anilins mit Wasserdampf destilliert. Nach **Zusatz D. R. P. 231 239** werden aus Rohkautschuk mittels Anilins und seiner Abkömmlinge unter Hinzufügung alkalischer oder erdalkalischer Laugen die verunreinigenden Bestandteile (Harze, Eiweißstoffe) herausgelöst und durch Filtration entfernt. Die Extraktion ist 3—4 mal zu wiederholen, bis der Harzgehalt auf 1—2% gesunken ist. Aus der abfiltrierten Masse wird mit Wasserdampf, evtl. unter Druck, das anhaftende Extraktionsmittel entfernt. Das Verfahren ist auch auf geringwertige Guttapercha anwendbar.

Zur Regeneration vulkanisierter Kautschukabfälle werden diese nach **D. R. P. 208 290** mit $^1/_5$—$^1/_{10}$ ihres Gewichtes Anilin $^1/_4$—$^3/_4$ Stunden auf 130—160° erhitzt. Das mit Mischwalzen verarbeitete Produkt soll sich wie frischer Gummi verhalten und läßt sich ohne oder mit geringem Schwefelzusatz wieder vulkanisieren.

Nach **D. R. P. 320 016** erhitzt man die Abfälle zur Gewinnung eines elastischen, nicht klebrigen, in Benzol löslichen Regenerates mit Ätznatron, Wasser und 5% des Abfalles nicht übersteigenden Mengen einer Base, wie z. B. Anilin unter Druck auf 175°.

Nach **E. P. 29 864/1909** werden die zerkleinerten Abfälle von vulkanisiertem Kautschuk mit Schwefelsäure gekocht und die Rückstände nacheinander mit Alkalien und Anilin erhitzt.

Nach **E. P. 22 606/1909** extrahiert man das Rohmaterial zur Kautschukbereitung mit Anilin oder Phenol und ihren Abkömmlingen oder mit Amylacetat, Essigester usw., wodurch der reine Kautschuk ungelöst bleibt. Dieser ist hell, hart, elastisch und schmilzt bei 145—150°. Die gefällten Filtrate geben ein unelastisches, dunkelgefärbtes Produkt vom Schmelzpunkt 50—70°.

Nach **F. P. 418 800** behandelt man Rohstoffe zur Kautschukgewinnung, z. B. Balata mit Pyridin bei etwa 120°, wobei nur die Begleitharze gelöst werden.

Zur Regeneration von Altkautschuk kann man auch Furfurol mit 10% Tetrachlorkohlenstoff verwenden. Diese Lösung quellt die Kautschuksubstanz bei 60° ebenso vollkommen wie ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff und besitzt doch nicht die hygienischen Nachteile der Halogenkohlenwasserstoffe. Nach Abtrennung des Kautschuks von den Geweben entfernt man das Lösungsmittel mittels Wasserdampfes und salzt im Destillat die Lösungsmittel mit Meersalz aus. (**A. Dubosc, Zentr.-Bl. 1919, IV, 1007.**)

Über Entvulkanisation von mit Aceton extrahiertem, vulkanisiertem Kautschuk mittels Hexamethylentetramins oder billiger mit einer Mischung von 46 Tl. Formaldehyd, 42 Tl. Ammoniak (22) und 60—70 Tl. Wasser siehe **A. Dubosc, Zentr.-Bl. 1919, IV, 784** und **1920, II, 139.**

Zum Regenerieren von Weichgummi werden die Abfälle nach **D. R. P. 116 913** zwischen 120 und 170° mit Carbolsäure behandelt; aus der Lösung wird der entvulkanisierte Kautschuk durch Zusatz von wässerigem oder alkoholischem Alkali wieder abgeschieden.

Oder man erhitzt 100 Tl. Kautschukabfälle mit 500 Tl. Carbolsäure in einem evakuierten Kessel langsam zum Sieden (ungefähr auf 100°) bis zur Lösung und entfernt das Phenol mit Sprit oder Sodalösung. Der zurückbleibende regenerierte Kautschuk wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. (**D. R. P. 154 111.**)

Zur Wiedergewinnung von Kautschuk werden die Abfälle nach **D. R. P. 174 797** in geschlossenen Gefäßen mit einer wässerigen 1proz. Phenol- oder Kreosotlösung auf 150—190° erhitzt.

Nach **E. P. 1335/1910** werden Abfälle von Kautschuk, Ebonit, Vulkanit u. dgl. mit heißen Phenol- und Säuredämpfen im Überschuß behandelt, worauf man die Masse nachträglich walzt und wieder vulkanisiert. Vgl. **F. P. 427 173**: Rohkautschuk wird zur Reinigung einige Stunden bei 50—100° der Einwirkung einer alkalischen Phenollösung ausgesetzt. Vgl. ferner **A. P. 992 425** und **A. P. 993 485.**

Zum Extrahieren von Fettstoffen aller Art, Kohlenwasserstoffen, Schwefel oder dgl., bedient man sich des aus Rohkresol und aus Chlorkresolen billig herstellbaren flüssigen Trikresylphosphates in der Hitze. Aus der erhaltenen Lösung werden die gelösten Stoffe dann wie üblich durch Abkühlen, bzw. Filtrieren oder durch Destillation unter vermindertem Druck abgeschieden. Man vermag so schwefelhaltigen Kautschuk völlig vom Schwefel zu befreien. (**D. R. P. 284 410.**)

Zur teilweisen Ausscheidung des in vulkanisierten Kautschukabfällen enthaltenen gebundenen Schwefels windsichtet man 1 kg geschrotete Kraftfahrzeugreifen, bringt das Material in feinste Krümelform und kocht es zur Entfernung des freien Schwefels mit mindestens 6 kg 10proz. Natronlauge aus oder extrahiert es mit 10proz. Ammoniak. Nach dem Auswaschen des Rückstandes extrahiert man ihn mit 6 kg Kresol oder Phenol unter Zusatz von 6 kg 10proz. Natronlauge und 200 g Aluminiumspänen in der Hitze, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung beendet ist, zersetzt die Emulsion dann mit Kohlensäure und zieht nach einigem Stehen die unten befindliche wässerige Laugenschicht von der Phenol-Kautschuklösung ab, die für sich getrocknet und zur Entfernung der letzten Wasserreste mit 5% metallischem Natrium verwalzt wird. Die Masse läßt sich nach zweitägiger Behandlung im Brutschrank bei 80° wie Rohgummi weiterverarbeiten. (**D. R. P. 293 496.**)

Zur Erhöhung der Elastizität und Nervigkeit von Kautschukregeneraten mischt man das Regenerat mit 5% Phenol bis zur völligen Homogenität im schwach warmem Walzwerk, erhitzt die 1—1,5 cm dicken Platten dann 2—3 Stunden auf 50—60°, also etwas über den Schmelzpunkt des Phenols und läßt sie dann abkühlen. (**A. Dubosc, Zentr.-Bl. 1919, IV, 784.**)

Zur Regenerierung von Kautschukabfällen mit Stoffeinlagen behandelt man das Material nach **A. P. 1 189 282** mit organischen Stoffen, die Protein enthalten.

Kautschukersatzstoffe.

45. Literatur. Allgemeines. — Kautschuk(Gutta-)haltige Ersatzmassen.

Bersch, J., Kautschuksurrogate. Wien und Leipzig 1904. — Geisler, K., Künstlicher Kautschuk für elektrische Isolierungszwecke. Berlin 1922.

Über Kautschuk- und Guttaperchaersatzmassen berichtet an der Hand der Patentliteratur **C. Kippenberger** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 2099.**

Vgl.: **O. Kausch**, Kautschuk und Guttaperchaersatzstoffe nach der Patentliteratur zusammengestellt. (**Kunststoffe 1911, 408, 430, 474.**)

Über Kautschukersatzstoffe in Amerika siehe **O. Nagel, Österr. Chem.-Ztg. 1900, 9.**

Über die verschiedenen Ersatzstoffe für Guttapercha (Paraffin, Ozokerit oder Nigrit, das ist der Rückstand der Ozokeritdestillation) siehe **Seeligmann, Chem. Rev. 1896, Nr. 34.** Vgl. **Jahrg. 1900, 113.**

Ein wirkliches Kautschukersatzmittel gibt es nicht und wird es aller Voraussicht nach auch nicht geben. Durch die Auffindung der Methoden zur Herstellung von synthetischem Kautschuk hat das Problem der Herstellung geeigneter Kompositionsstoffe überdies an Interesse verloren. Die Ersatzprodukte, deren Gewinnung in einer großen Zahl deutscher und ausländischer, übrigens zumeist erloschener Patente geschützt wurde, können höchstens als künstliche Massen bezeichnet werden, die den Kautschuk für manche Verwendungszwecke vertreten können, ganz abgesehen von den Produkten, wie sie beispielsweise in **A. P. 977 423** beschrieben sind, die überhaupt nicht einmal als Füllmaterial für Kunstmassen in Betracht kommen. Nach **C. Kippenberger, Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 2099** werden die geringe Zugfestigkeit dieser Kunstmassen, ihre, wenn auch langsam, so doch immerhin eintretende Widerstandslosigkeit gegen Wasser und andere Faktoren, eine dauernde Verwendung dieser Kautschukersatzprodukte und Kunstmassen in der Industrie stets verhindern. Immerhin sind diese Produkte, die hauptsächlich aus Lein-, Baumwollsamen- oder Maisöl hergestellt werden, für manche Zwecke sehr verwendbar und die Faktissorten könnten von vielen Industrien gar nicht mehr entbehrt werden. Die folgende Gruppeneinteilung wurde nach dem Hauptbestandteil der Mischungen getroffen, ein gegenseitiges Übergreifen der einzelnen Abteilungen läßt sich daher nicht vermeiden. Siehe auch das Kapitel Kunstmassen im **II. Bd.**

Der früher im Handel befindliche Kautschukersatzstoff Vulcanit wurde nach **A. P. 343 591** durch Vulkanisation eines Gemenges von Kautschuk und Haaren oder Horn mit Schwefel erhalten.

Die Herstellung von Kautschukersatzstoffen aus 2 Tl. Kolophonium, ebensoviel Asphalt, 8 Tl. Harzöl, 6 Tl. Kalkhydrat, 3 Tl. Wasser, 12 Tl. Guttapercha und 10 Tl. Pfeifenton, evtl. unter Zusatz von 5% Wachs oder Stearinsäure zur Erhöhung der Wasserdichte und von Baumwolle, Wolle oder Lederabfällen zur Erhöhung der Zähigkeit wurde schon von **Sorel, Dingl. Journ. 135, 211** (1855) beschrieben.

Gummiähnliche Massen sollen sich herstellen lassen aus Rohgummi, Füllmitteln und scharf getrocknetem Alaun, den man mit einer Lösung von Gummi arabicum in Spiritus oder von Tragant in Benzol behandelt hat zu dem Zweck, um eine Vulkanisation überflüssig zu machen und den Gummi beliebig färben zu können. **(D. R. P. 104 436.)**

Zur Herstellung von Kautschukersatzstoffen mischt man natürlichen Kautschuk mit einer konsistenten Masse, die aus 6% konzentrierter Sodalauge, 5% Ölsäure und 89% rohem bituminösem Mineralöl besteht und weiter dieses Zwischenprodukt mit einer heißen Mischung von 40% Gelatine, 25% Glycerin, 3% Kalkphosphat, 1% Tanninlösung und 6% Erdpech. **(D. R. P. 113 638.)**

Oder man verknetet Kautschuk mit natürlichen, hochschmelzenden oder nach **D. R. P. 111 088** in ihrem Schmelzpunkt erhöhten Wachsen oder mit den nach **D. R. P. 76 773** erhaltenen verdickten Ölen unter stetig auf 200° anwachsender Temperaturerhöhung. **(D. R. P. 116 092.)** Nach einer Ausführungsform des Verfahrens ersetzt man das Wachs durch Harze, Asphalt, Teer oder Pech, deren Zähflüssigkeit man durch Eintropfen von Wasser oder wässerigen Salzlösungen in die auf mehr als 100° erhitzten Stoffe entsprechend erhöht hat. **(D. R. P. 142 166.)**

Eine plastische, widerstandsfähige und elastische Masse erhält man durch Mischen, Formen und Vulkanisieren eines Gemenges von 50 Tl. zerfasertem Leder, 35 Tl. Abfallkautschuk, 0,5 Tl. Korkstückchen, 5 Tl. Asbest und 10 Tl. einer Verkochung von Kautschuk mit Leinöl. **(D. R. P. 125 816.)**

Zur Herstellung eines Kautschukersatzstoffes werden 4—8 Tl. Leinöl oder Ölabfall und 1 Tl. Altkautschuk in einem offenen Behälter unter fortgesetztem Rühren erwärmt, bis vollkommene Lösung eingetreten ist. Hierbei muß gesorgt werden, daß reichlicher Luftzutritt stattfindet. Die warme Masse wird nun durchgeseiht und stehen gelassen, wobei sich Schwefel und andere mineralische Bestandteile absetzen. Die obere Masse wird abgezogen und unter Rühren eingedampft, bis sie dick und sehr klebrig wird. Man läßt abkühlen und es entsteht eine zähe, elastische Masse, die sich 50proz. Schwefelsäure, 50proz. Salpetersäure und konzentrierter Salzsäure gegenüber vollständig indifferent verhält und sich sehr gut als Isolierungsmaterial usw., ferner als Imprägnierungsmasse und (in entsprechenden Lösungen) als Eisenrostschutzmittel oder (mit entsprechenden Farbzusätzen) als säure-, feuchtigkeits- und temperaturbeständiges Anstrichmittel eignet. **(D. R. P. 126 969.)**

Zur Herstellung einer kautschukartigen Masse mischt man den geronnenen Milchsaft von Tabernaemontana crassa, das ist Pontianakgummi, mit getrockneter, von Öl und flüchtigen Stoffen befreiter Chinagrasfaser, trocknet das Gemenge bei höherer Temperatur, verwalzt es unter Zusatz von Schwefel oder oxydierenden Stoffen (Manganborat, Permanganat) bis zur Zerstörung der faserigen Struktur und erhitzt das Produkt schließlich unter einem Dampfdruck von 3 Atm. **(D. R. P. 127 516.)**

Als Kautschukersatz eignet sich nach **D. R. P. 146 857** ein vulkanisiertes Gemenge von Kautschuk, Reismehl, Schellack oder Asphalt, Füllmitteln und einer wässerigen Agar-Agarlösung.

Ein Ersatzmittel für die Guttapercha, das sog. „Okenit“, wurde nach **Elektrotechn. Zeitschr. 1890, 447** aus 49,6% Kautschuk, 5,3% Schwefel, 3,2% Ruß, 15,5% Zinkoxyd, 26,3% Bleioxyd und 0,1% Kieselerde hergestellt.

Nach **E. P. 1207/1910** wird ein Dichtungsmittel hergestellt aus 15 Tl. Kautschuk, $1^1/_2$ Tl. Schwefel, $17^1/_2$ Tl. Grahamit (gepulvertes Bitumen) und etwas Bleiglätte.

Eine kautschukartige Masse von hoher Elastizität und Festigkeit, die sich auch zur Füllung von Gummiwaren eignet, erhält man aus 20 Tl. Kautschuklösung, 50 Tl. Leim, 16 Tl. Glycerin, 15 Tl. Talkum und evtl. Kohlenpulver, 30 Tl. Wasser und 5 Tl. Knochenmehl, das die Masse festigt. **(D. R. P. 223 126.)**

Nach **A. P. 1 202 340** wird eine Gummimasse aus Kautschuk, trockenem Korkmehl, Eisenschlacke und gelatinöser roher Hefe hergestellt.

Zur Herstellung elastischer Kautschukersatz- oder -füllmittel mischt man metallische oder andere Verbindungen der Naphthensäure, ihre Substitutionsprodukte oder Salze oder die Naphthensäuren selbst, evtl. unter Zusatz von Harz, mit natürlichem oder vulkanisiertem Kautschuk und verarbeitet diese Gemenge wie üblich. Die Naphthensäuren und ihre Abkömmlinge kann man auch durch Harzöle, Leinöle, Mineralöle oder freie Fettsäuren ersetzen. **(D. R. P. 228 858.)**

Über Herstellung von Kautschukmischungen von schöner Farbe, großer Nervigkeit und guter Vulkanisierbarkeit aus 4 Tl. Para und 1 Tl. gepulvertem, chloriertem Leinöl siehe **D. R. P. 262 563.** Die Mischung wird schließlich mit 20% Schwefel verknetet und bei 120° vulkanisiert.

Nach **F. P. 428 433** mischt man zur Herstellung von künstlichem Kautschuk eine Fettsäure, ein tierisches und ein pflanzliches Öl mit Kautschuk und vulkanisiert mit Schwefelchlorid.

Oder man vulkanisiert nach **F. P. 420 321** zur Herstellung plastischer, wasserunempfindlicher, kautschukähnlicher Massen ein Gemenge von Kautschuk, Cellulose, Casein, Stärke, Gummi, Dextrin, Eiweiß u. dgl. Vgl. **A. P. 980 807.**

Nach **F. P. 453 418** wird ein Kautschukersatzprodukt, das sich besonders zum Auftragen auf Gewebe eignet, hergestellt aus Holzasche, Schwefel, Kautschuk und Hanffasern.

Nach **E. P. 11 406/1912** erhitzt man zur Herstellung eines kautschukähnlichen Produktes, das sich besonders zum Überziehen elektrischer Leitungen eignet, gleiche Teile Kautschuklösung, Bienenwachs, rohes Leinöl und Bitumen.

Ein kautschukartiges Produkt wird nach **E. P. 20 261/1912** hergestellt durch inniges Vermischen von 25proz. Rohgummilösung mit 72% entfettetem Eiweiß und 2,5% Schwefellösung.

Zur Herstellung von künstlichem Kautschuk aus Terpentinöl quellt man 1 Tl. nichtvulkanisierten Kautschuk mit 2—3 Tl. Terpentinöl und legt die Masse je nach ihrer Dicke während 12—24 Stunden in Schwefelsäure von 53° Bé, die mit $^1/_3$ oder $^1/_4$ ihres Volumens Wasser verdünnt ist. Man walzt die saure Masse dann und legt sie, wenn sie mit der verdünnten Säure völlig imprägniert ist, einige Stunden in stärkere, also in etwa 53grädige Schwefelsäure, und geht so schrittweise weiter mit der Konzentration, bis man eine teigartige, leichtklebrige, elastische Masse erhält, die erschöpfend ausgewaschen entweder als solche, besser aber noch nach mehrstündigem Einlegen in konzentrierte Salzsäure und mehrstündigem Kochen in verdünnter Salzsäure als kautschukartige Substanz industriell verwertbar ist. **(D. R. P. 267 476.)**

46. Stärke, Algen, Pflanzenschleim (-saft), Torf.

Eine kautschukähnliche Masse wird nach **D. R. P. 215 682** hergestellt durch Mischen von 300 kg eines Gemenges von 80 kg Kartoffelmehl, 80 l Wasser und 840 kg 35grädiger Chlormagnesiumlösung mit einem erhitzten Gemenge von 300 kg Teer, 200 kg Schwefel und 100 kg Bleiglätte. Dann kocht man weiter, gibt noch 300 kg Pech hinzu und versetzt das Ganze mit 800 kg Schiefermehl und 400 kg Magnesit, formt noch warm und preßt. Die biegsame Masse ist als Isoliermaterial verwendbar und widersteht alkalischen Laugen und starken Säuren. Im Gegensatz zu den Produkten des **D. R. P. 146 857** behält die Masse des vorliegenden Verfahrens ihre Form auch in der Wärme und wird nach dem Abbinden beim Erwärmen so hart, daß sie sich auf der Drehbank bearbeiten läßt.

Auch nach **E. P. 1723/1911** verwendet man zur Herstellung einer kautschukartigen Masse Stärke, die man in kalter Lösung mit einem Erdalkalichlorid, Calciumnitrat und evtl. auch mit Glycerin und Formaldehyd erhitzt. Bei vollständigem Eindampfen resultiert ein ebonitartiges Produkt. Vgl. **F. P. 429 507:** Kautschukähnliches, elastisches Material wird durch Verkleisterung feinzerteilter Stärke mit einer wässerigen Chlormagnesiumlösung erhalten. Man kann Glycerin, Farbstoffe, Kork oder andere Substanzen, je nach dem Verwendungszweck, als Füllmaterial beimengen.

Nach **F. P. 447 411** erhitzt man zur Herstellung von künstlichem Kautschuk Stärke etwa 6 Stunden im Autoklaven bei 3 Atm. Druck mit Formaldehyd, entfernt die gebildete Ameisensäure durch Waschen mit Wasser und behandelt die Masse wie den gewöhnlichen Kautschuk mit Rauchgasen, die mit Harz- und Kreosotstoffen beladen sind.

Ein Ersatzmittel für Kautschuk wird nach **E. P. 18 503/1911** hergestellt wie folgt: Man verkocht eine Lösung von 8 Tl. Stärke in 55 Tl. Wasser mit 3 Tl. 35grädiger Natronlauge, fügt 4 Tl. Gelatine und 2 Tl. Salpetersäure gelöst in 30 Tl. Wasser hinzu, vermischt das Ganze mit einer Lösung von 30 Tl. Harz, 30 Tl. Phenol und 40 Tl. Formaldehyd, verknetet die Masse, um die Säure zu entfernen, mit Wasser und preßt sie in Formen.

Über Gewinnung elastischer Stoffe aus Stärke, Chlorzinklösung, Zucker, Kohle, Harz und Ligroin siehe **F. P. 449 829.**

Vgl. auch die Kunstmassen in **Bd. II [520].**

Als Guttaperchaersatz soll sich ein nach **E. P. 13 433/1884** erhaltenes Gemisch von Algin (erhalten aus Seegras durch Kochen mit Soda und Fällung mit Säuren) in Form des Natrium- oder Ammoniumsalzes mit einer ammoniakalischen Schellacklösung eignen.

Über Herstellung von künstlichem Kautschuk aus Seetang, Öl und einem Harzbindemittel mit Zusatz einer vulkanisierend wirkenden Substanz, etwas Gerbstoff und Kautschukabfällen siehe **E. P. 5395/1911.**

Vgl. die Herstellung von Platten aus Seetang nach **D. R. P. 106 965.**

Nach **E. P. 551/1883** erhält man eine kautschukähnliche Masse aus einer Lösung von Agar in 10grädiger Essigsäure mit Stärke, Harz, Ölteer und Ozokerit.

Nach **D. R. P. 226 032** wird ein Kautschukersatz hergestellt aus 450 Tl. filtrierter Carragheenmoosgallerte durch Erwärmen mit 150 Tl. Schlämmkreide unter Zusatz von 90 Tl. dickflüssigem, weißem Sirup und 90 Tl. Glycerin. Man erwärmt, setzt Farbe zu und preßt in Formen. Die Gußstücke werden an der Luft getrocknet und sind nach einigen Tagen gebrauchsfertig. Durch die Anwendung der Einzelbestandteile in bestimmter Reihenfolge und das folgende Erhitzen der erhaltenen Lösung wird eine feste, widertsandsfähige Masse erhalten, die nach Ansicht des Erfinders einen vollwertigen Ersatz für natürlichen Kautschuk bietet.

Bei Herstellung eines ähnlichen Kautschukersatzstoffes verarbeitet man außer Leim, Glycerin und einer Kalkaufschlämmung noch Schwefel und geringe Mengen Leinöl mit der Carragheenmoosmasse. **(D. R. P. Anm. B. 52 092, Kl. 39 b.)**

Zur Herstellung eines Kittes oder Gummiersatzproduktes extrahiert man nach **D. R. P. 266 957** Torf, Pflanzensamen oder Samenhülsen evtl. unter Zusatz von Alkali unter Druck oder im offenen Gefäß mit kochendem Wasser, vermischt den eingedampften Extrakt mit der doppelten Menge pflanzlichen oder mineralischen Öles und erwärmt das Gemenge auf höhere Temperaturen. Die Masse kann entweder direkt in Formen gegossen werden oder man setzt ihr, wenn man einen Gummiersatz zu haben wünscht, 10—30% Kalk- oder Magnesiazement oder gemahlenen gebrannten Ton zu. Man erhält so eine Art viscosen Leim, der auf Flächen aufgetragen werden kann, um sie wasserfest und hitzbeständig zu machen. Das in Formen gepreßte, feste Produkt ist schlechter Elektrizitätsleiter und kann daher als Isolationsmaterial Verwendung finden. Mit Füllmitteln wird er plastisch und eignet sich dann zur Herstellung von Gegenständen.

47. Cellulose und Celluloseester.

Ein Guttaperchaersatz wird nach **D. R. P. 295 421** wie folgt hergestellt: Aus langfaserigen Stoffen hergestelltes Papier wird mit einer etwa 5proz. Lösung von essigsaurem Kali in Wasser getränkt und in halbtrockenem Zustande mit einer Lösung von fettsaurer Tonerde wasserundurchlässig gemacht. Die in Formen gepreßte Masse wird sodann mit einem geeigneten Lack überzogen.

Zur Herstellung eines hitzebeständigen, gummiartigen Dichtungsmaterials, besonders zur Fabrikation von Schläuchen, verwendet man Gewebe aus Papierstoffgarn, die man z. B. mit einer Lösung von Pech in Benzol und sodann mit einer Gummi- oder Gummiersatzlösung überzieht. **(D. R. P. 297 328.)**

In **E. P. 10 420/1911** ist ein Verfahren beschrieben, nach dem man aus gepulverter Cellulose, öligem Kohlenwasserstoff und einem elastischen Material einen Kautschukersatz herstellt.

Nach **Ö. P. 43 334** mischt man alkalische Celluloselösung mit Latex, koaguliert das Gemisch in der Hitze mit Mineralsäuren oder Ammonsulfat, vulkanisiert und erhält so ein in der Industrie verwendbares Kunstprodukt.

Nach **F. P. 420 164** werden kautschukähnliche, plastische Massen durch Erhitzen von Cellulosehydrat und Alkalialbuminat erhalten. Die Masse ist als Isoliermaterial verwendbar.

Oder man trocknet nach **A. P. 974 285** eine Cellulose- oder Celluloidlösung mit einer geringen Menge einer Schwefel-Chloroformlösung bei genau einzuhaltenden Temperaturen ein.

Ein Kautschukersatzprodukt wird nach **D. R. P. 61 462** erhalten aus 31,8 l Butylacetat, 13,6 l Erdöl, 6,8 kg Schießbaumwolle, 13,6—18,1 kg geschwefeltem Öl, 0,45—0,9 kg Farbstoff und Campher. Ein Guttaperchaersatz aus einem in der Wärme gepreßten Gemenge von 1 Tl. Nitrocellulose und 2 Tl. Ricinusöl, kommt als „Vevril" in den Handel.

Eine als Radbereifungsmaterial verwendbare elastische Masse, die an rauhen Eisenflächen sehr fest haftet, wird nach **D. R. P. 206 223** hergestellt aus Celluloid, Kautschuk, Korkpulver und einem Lösungsmittel für Kautschuk und Celluloid.

Nach **D. R. P. 240 951** erhält man guttaperchaartige Massen wie folgt: Man erhitzt 30 kg eines fetten Öles mit 6 kg mit Alkohol befeuchtetem p-Nitrotoluol 8—10 Stunden im geschlossenen Gefäß auf 80—100° und verknetet das so zubereitete Öl mit 50 kg mit Spiritus befeuchteter Nitrocellulose und 14 kg eines Nitrocelluloselösungsmittels. Die Masse wird dann wie üblich in Form gebracht. Das p-Nitrotoluol, das auch durch andere organische Körper mit negativen Substituenten ersetzt sein kann (Nitrotoluole, Chlornitrobenzole, Naphthole, Chlor- und Nitrophenole usw.), hat den Zweck, die Löslichkeit der Harze und Fette in Nitrocellulose zu erhöhen und das Ranzigwerden der Fettstoffe zu verhüten.

Oder man mengt Cellulose (Baumwolle), eine Fettsäure (Buttersäure), ein pflanzliches oder tierisches Öl und fügt Schwefelchlorid zu, wodurch die Cellulose in Lösung gebracht wird. Man neutralisiert die Säuren und verarbeitet die nach einstündigem Stehen resultierende, homogene Masse wie gewöhnlich. Man weicht z. B. Cellulose längere Zeit in Buttersäure und bringt 262 g

des Produktes in Baumwollsamenöl, in dem man für 73,6 Vol.-Tl. des Öles 0,68 Tl. Elemigummi unter Erwärmen gelöst hat. Dieser Mischung setzt man den dritten Teil einer Lösung von 11,07 Vol.-Tl. Schwefelchlorür in derselben Menge Paraffinöl zu, stumpft nachdem in 8—12 Stunden die Cellulose in Lösung gegangen ist, die gebildeten Säuren mit Calcium- oder Magnesiumcarbonat (10,87 Tl. eines dieser Stoffe) ab und fügt nun den Rest der Schwefelchlorürlösung zu. Nach 1 Stunde erhält man eine homogene Masse, die sich in Formen gießen läßt oder auch mit Vorteil zum Füllen von Fahrradreifen oder Golfbällen verwendet werden kann. **(D. R. P. 255 703.)**

Zur Erzeugung kautschukähnlicher Massen verarbeitet man Celluloseester mit Anthracenöl und Weichmachungsmitteln, die mit letzterem homogene Lösungen zu bilden vermögen von Art des Triacetins, Sulfanilides, Triphenylphosphates oder Aethyllactates, wobei das Anthracenöl die Elastizität und die Widerstandsfähigkeit der z. B. aus Acetylcellulose als Grundstoff erzeugten Kunstmassen und ihre Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit erhöht. **(D. R. P. 319 723.)** Nach dem Zusatzpatent ersetzt man das Anthracenöl durch andere hochsiedende Teeröle, löst also z. B. zur Erzeugung einer plastischen kautschukartigen Masse 50 Tl. Acetylcellulose, je 25 Tl. Triphenylphosphat, Sulfoanilid, Triacetin und Acetyllactat mit 15 g Kreosotöl in 400 Tl. Aceton. **(D. R. P. 324 944, 319 723.)**

Zur Herstellung von geruchlosen Saugern behandelt man die geformten Stücke aus Celluloseestern und als Erweichungsmittel wirkenden hochsiedenden Estern organischer Säuren aufeinanderfolgend mit wässerigem Ammoniak, dann mit verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung und schließlich mit angewärmter Kochsalzlösung. **(D. R. P. 301 758.)**

Zur Herstellung homogener Mischungen von Kautschuk mit organischen Kolloiden mischt man Viscoselösungen nach **D. R. P. 188 511** zunächst mit flüssigen bis plastischen Kohlenwasserstoffen, Fetten, rohen, gekochten, geblasenen oder geschwefelten Ölen oder mit Harzen und reinigt diese Viscoseemulsion durch einen Waschprozeß vor ihrer Vereinigung mit Kautschuk. Man behandelt z. B. 10 kg Normalcellulose während 10—12 Stunden mit einer 18—20proz. Natronlauge, preßt die Masse auf ein Gewicht von etwa 35 kg ab, behandelt sie 3 Stunden mit 6—8 kg Schwefelkohlenstoff und emulgiert die erhaltene Viscoselösung mit einem Gemenge von 12 kg Pontianac und 2 kg Mineralöl. Die Masse wird zu Platten geformt, die man neutral wäscht und direkt verwendet oder teilweise trocknet.

Zur Herstellung einer homogenen Cellulose-Kautschukmischung koaguliert man ein inniges Gemenge von Viscose mit Kautschukmilchsaft nach den gebräuchlichen Verfahren zur Abscheidung von Cellulose, entfernt die Lösung und vulkanisiert den Rückstand wie üblich mit Schwefel in der Wärme oder mit Schwefelchlorür in der Kälte. Statt der Viscose sind auch andere Cellulosederivate, z. B. Kupferoxyd-Ammoniakcellulose, verwendar. **(D. R. P. 228 705.)**

Nach **E. P. 26 932/1910** erhält man kautschukartige plastische Massen durch Vulkanisierung eines Gemenges von Kautschuk und Viscose mit einer Lösung von Schwefelchlorid in Spiritus.

Über Herstellung von kautschukartigen Massen aus Viscose oder Acetylcellulose, Harz, Kautschuk und Schwefel siehe **F. P. 458 394.**

Zum Ersatz der Kautschukdichtungsringe verwendet man eine Cellulose, die man erhält, wenn man Viscose zersetzt und ihre Schrumpfungsfähigkeit durch Zusatz von Calciumchlorid oder anderen hygroskopischen Substanzen ganz oder zum größten Teil aufhebt. Man kann auch die nach den bisher bekannten Zersetzungsmethoden aus Viscose hergestellten fertig geformten Ringe nachträglich mit hygroskopischen Stoffen imprägnieren. **(D. R. P. 296 409.)**

48. Leim-(Glycerin-)Kautschukersatzmassen ohne Phenol, ohne Öl.

Stefan, A., Fabrikation der Kautschuk- und Leimmassen. Wien und Leipzig 1921.

In **Ö. P. v. 3. Okt. 1884, Kl. 39** wird empfohlen, zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse Hasen- oder Kaninchenfelle unter Zusatz von 5% Glycerin und etwas Wasser durch Kochen unter Druck zu verleimen, 12 Tl. der erhaltenen zähen Masse mit 12 Tl. Rohglycerin zu verschmelzen und die Schmelze mit 1 Tl. einer konzentrierten, wässerigen Lösung von doppelt chromsaurem Kalium zu verrühren. Dann gießt man in Formen, läßt unter Druck erstarren und trocknet die aus der Form genommenen Gegenstände in einem luftigen Raum.

Zur Herstellung kautschukähnlicher, wie Kautschuk bearbeitbarer Massen setzt man einem bekannten Gemenge von Glyceringelatine mit Goudron, Holzteer, Holzpech, Harz oder Terpentin, Schwefel und Campher zu, härtet das Produkt in bekannter Weise und erhitzt es schließlich auf höhere Temperatur. Man vermischt z. B. 125 Tl. Gelatinepulver bei 70° mit 125 Tl. rohem 28grädigem Glycerin, fügt 15 Tl. Holzteer und 20 Tl. evtl. in 10 Tl. Aceton gelösten Campher hinzu, mischt weiter mit 30 g Schwefelblumen und härtet mit 15 Tl. 4proz. Formaldehyd. **(D. R. P. 277 653.)** Dazu die **Ö. P. 9264/1911** und **E. P. 23 630/1911.** Vgl. **F. P. 428 468.** Nach dem Zusatzpatent ersetzt man den Campher durch Naphthalin, setzt also 25 Tl. Naphthalin in Form einer Lösung und 20 Tl. Formaldehyd (4proz.) einem Gemenge von 125 Tl. Gelatine oder Agar, 125 Tl. Rohglycerin (28° Bé) und 15 Tl. Holzteer bzw. Kolophonium usw. zu. Nach dem weiteren Zusatzpatent ersetzt man den Campher durch die Ester organischer Säuren oder Oxysäuren (Essig-, Milch-, Salicylsäure) und vermischt dementsprechend eine bei 70° erzeugte Lösung von 125 g Gelatinepulver in 150 g 28grädigem Glycerin auf den Mischwalzen mit 25 ccm Buttersäureester und 30 g Schwefelpulver, worauf man die Masse mit 15 g Formaldehyd härtet, kalandriert und während 30 Minuten bei $1^1/_2$ Atm. Druck vulkanisiert. Kennzeichnend für eine Ausführungs-

form des Verfahrens ist die sehr lange, sonst nicht übliche Vulkanisationsdauer von 3 und mehr Tagen. Die Bestandteile der Masse, namentlich die Harze und Schwefel, wirken in der langen Zeitdauer chemisch aufeinander ein und bewirken, daß die Masse auch in der Hitze ihre Zähig keit behält und nicht krümelig wird. (**D. R. P. 281 262, 281 268** und **284 708.**)

Nach **E. P. 25 805/11** erhält man kautschukähnliche Verbindungen durch Erhitzen von Gelatine oder ähnlichen Stoffen mit Estern mehrwertiger Alkohole der Fettreihe.

Nach **Ö. P. Anm. 6965/07** wird eine Kautschukersatzmasse durch Härten von Leim-Glyceringemengen mit Ameisen- oder Oxalsäure und folgende Behandlung mit Gerbmitteln hergestellt.

Zur Herstellung einer besonders zur Verarbeitung auf Radreifen geeigneten Masse verschmilzt man 4 Tl. Knochenleim, 1 Tl. Gelatine, 3 Tl. Wasser und 3 Tl. Glycerin, setzt dann 0,05 Tl. Goldschwefel zu, vermischt mit 0,5 Tl. Eisessig, verschmilzt das Ganze einige Zeit im kochenden Wasserbade und rührt kurz vor der Formgebung schnell noch ein Gemenge von 0,5 Tl. Eisessig und 1 Tl. Formaldehyd zu. Nach einem anderen vorteilhaften Mischungsverhältnis verarbeitet man 10 Tl. rohe Gelatine, 5 Tl. Glycerin (Rohprodukt), 2 Tl. gereinigtes Glycerin, 3 Tl. Wasser, 0,25 Tl. Ammoniumbichromat, 0,25 Tl. Kaliumbichromat, 2 Tl. Sirup und 0,05 Tl. Goldschwefel und fügt schließlich 0,1 Tl. Aluminiumpulver oder einen anderen Stoff zu, der vermöge seiner Wärmeleitungsfähigkeit eine größere Temperatursteigerung des Reifens während der Fahrt verhindert. ((**D. R. P. 288 476.**)

Nach **E. P. 9609/1910** stellt man elastische Massen her durch Behandlung von Gelatine mit einem Aldehyd, der mehr als 1 Kohlenstoffatom enthält. Es wird vorteilhaft Tannin zugesetzt.

Eine zu den verschiedensten Zwecken verwendbare kautschukähnliche Masse (Automobilbereifung, Farbrollen, Hektographenmassen, Schalldämpfer, Dichtungsmittel, Isolatoren usw.) wird nach **D. R. P. 200 952** hergestellt aus Trioxymethylen oder anderen formaldehydabspaltenden Substanzen, Gelatine, Glycerin und Oxydationsmitteln (Superoxyden).

Nach **E. P. 4904/1910** wird eine kautschukähnliche Masse erhalten durch Mischen von Leim oder Gelatine, Glycerin und einer löslichen Aluminium- oder Bleiverbindung mit einem Härtungsmittel wie Formaldehyd, Chromat, Tannin oder dgl. Vgl. **E. P. 4080/1910.**

Nach **A. P. 964 304** erhält man künstlichen Kautschuk aus Chromoxyd, das man durch Versetzen einer Kaliumbichromatlösung mit Säure und Hinzufügen von Alkohol zur Reduktion der gebildeten Chromsäure darstellt. Dann gibt man Glycerin hinzu, mischt die erhaltene Masse mit Leim und erhitzt.

Nach **F. P. 424 228** wird ganz oder teilweise durch Erhitzen zersetztes Glycerin mit Gelatinemassen vermengt.

Nach **D. R. P. 201 016** wird ein Kautschukersatz hergestellt aus einer Lösung von 100 Tl. Leim und 100—150 Tl. Glycerin, mit 3—5 Tl. Bleipflaster, 3—5 Tl. Kaliumbichromat und 3—5 Tl. Tragant, Gummiharz u. dgl., die man vor dem Chromzusatz hinzufügt.

Nach **D. R. P. 202 849** erhält man aus ähnlichen Ausgangsmaterialien, und zwar aus 413 g Leim, 103 g Glycerin, 413 g Melasse und 0,88 g Teer, ebenfalls durch Erhitzen eine zur Herstellung von Druckwalzen oder zur Füllung von Fahrradreifen geeignete Kautschukersatzmasse; der Teerzusatz bewirkt eine gewisse Elastizität und biegsame Gummibeschaffenheit der Masse, die sie besonders als Material für Fahrradbereifung geeignet macht.

Solche Leim-Glycerinmassen werden auch mit oder ohne Zusatz gerbender Stoffe zum Füllen von Kautschukwaren benutzt, allerdings nicht zu deren Vorteil. Alle diese Präparate sind gegen Wasser sehr wenig widerstandsfähig und verlieren mit der Austrocknung ihrer Oberfläche das kautschukähnliche Aussehen, werden spröde und rissig.

49. Leim-(Glycerin-)Kautschukersatzmassen mit Phenol oder Öl. — Fischfleisch(-öl)-massen.

Nach **E. P. 23 030** und **23 031/1907** erhitzt man zur Herstellung eines Gummiersatzmittels Gelatine mit Phenol, Kreosot oder Kresylsäure auf 190—205°, fügt evtl. Bernsteinöl zu oder auch zur Erhöhung der Steifheit Aceton, und behandelt schließlich mit Formaldehyd, Bichromat oder Gerbsäure als Härtungsmittel.

Verfahren zur Herstellung einer elastischen Masse: 150 Tl. Leim, 75 Tl. Phenol, 75 Tl. entwässertes Glycerin werden bei 70—80° gelöst, ebenso 20 Tl. Schellack, 10 Tl. Dinitrocellulose und 20 Tl. Anilin. Man erhitzt weiter die zweite Lösung mit 12 Tl. Paraformaldehyd und gibt 28 Tl. Anilin hinzu. 300 Tl. der ersten Flüssigkeit und soviel der zweiten, bis das Gemisch 48 Tl. Anilin enthält, werden mit 80 Tl. Glycerinformaldehyd oder 30 Tl. Paraform verrührt, worauf man die homogene und dichte Masse vor dem Erstarren formt. (**Ö. P. 45 594.**)

Nach **E. P. 26 093/1910** erhält man einen Kautschukersatz durch Behandlung eines cremeartigen Gemenges von 94 Tl. krystallisierter Carbolsäure, 56 Tl. Kaliumhydroxyd, 70 Tl. Gelatine, 30 Tl. Leim, 10 Tl. Harz und 100 Tl. Wasser mit Ammoniak, worauf man mit kaltem Wasser wäscht, mit Alaunlösung koaguliert, das überschüssige Wasser durch Kneten entfernt und die gepreßte Masse im Dunklen reifen läßt.

Zur Herstellung eines Kautschukersatzes werden nach **D. R. P. 208 450** irgend welche leimgebenden Substanzen zuerst mit Soda oder Pottasche gewaschen, worauf man sie der Behandlung mit einem tierischen oder pflanzlichen Öl in der Menge von 60% für ein weiches und 25% für

ein hartes Produkt bei 95° unterwirft. Man setzt dann 1% zinnsaures Natron und 1% Kaliumbichromat zu, erhitzt 5 Minuten auf 100° und schlägt die steife Masse in Formen oder füllt sie in Radreifen. Eine härtere Masse erhält man durch Erhitzen von 20 Tl. Öl, 1 Tl. zinnsaurem Natrium, 1 Tl. Kaliumbichromat und 5—10 Tl. Schwefel auf 125°.

Zur Herstellung elastischer Stoffe von kautschukartiger Beschaffenheit vermischt man ein verflüssigtes Gemenge von 30 kg Leim und 30 kg Chlorcalcium oder Glycerin nach **F. P. 454 905** bei 75—80° mit einem Gemisch von 10—30 kg Mineralöl und 5—15 kg Dextrin bzw. Stärke, außerdem mit Körperfarben (Ocker, Rußschwarz, Ultramarin), die die Lichtwirkung bei der nun folgenden Härtung der Masse mit Bichromat (0,4—1,5% der Leimmenge) einschränken, so daß sich der Härtungsprozeß nach dem Gießen regeln läßt. Zweckmäßig erhält das Glycerin-Leimgemenge einen Zusatz von Faserstoffen.

Nach **C. Kittenberger, Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 2099,** wird eine Ersatzmasse für Kautschuk hergestellt durch Lösen von 250 g Gelatine, 400 g Glycerin, 300 g Leim und 50 g Wasser auf dem Wasserbade, dann versetzt man mit 100 ccm einer 20proz. Ammoniumbichromatlösung und vermischt schließlich mit 25 g Steinkohlenteer und 35 g Harz, gelöst in 85 g Ricinusöl.

Zur Herstellung einer elastischen Masse mischt man nach **E. P. 23 846/1912** 5 Tl. Leim, 3,5 Tl. Fette oder Öle, 2 Tl. Zement und 0,5 Tl. Metalloxyd und erhitzt 15 Minuten auf 100°.

Zur Herstellung eines kautschukartigen Produktes aus Rohhaut behandelt man diese im Ganzen oder in zerkleinerter Form zum Zwecke der Quellung mit warmer Ricinolsäure oder mit Türkischrotöl oder Sulfoölsäure, befreit das gequollene Material dann durch Extrahieren mit Benzin von dem Quellmittel, verjagt die Reste des Lösungsmittels, imprägniert oder verwalzt die trockenen Stücke mit Gummi und vulkanisiert nach Zusatz von Schwefel wie üblich. Man erhält so ein elastisches und geschmeidiges Produkt, das den Kautschuk mit gutem Erfolg ersetzen kann. **(D. R. P. 292 623.)** Alle diese Ersatzmassen für Kautschuk und Guttapercha haben jedoch den gemeinsamen Nachteil der geringen Zugfestigkeit.

Durch elektrolytische Oxydation von Ölen, namentlich Fisch- und Robbentran, mit einem Strom niedriger Spannung, aber hoher Stärke erhält man hellgelbe bis braune, elastische Massen, die als Kautschuk- oder Guttaperchaersatz dienen können. Geht man von Leinöl aus, so erhält man ein wertvolles Ausgangsmaterial für die Linoleumfabrikation. **(D. R. P. 125 814.)**

Nach **D. R. P. 236 260** und **Zusatz 236 913** werden kautschukähnliche Massen erhalten, wenn man die durch Auskochen von Fischen erhaltene Brühe mit Säure versetzt, vom Eiweiß filtriert, das Filtrat eindampft, mit Tannin versetzt, um den Rest des Eiweißes zu entfernen und den durch Verdampfen des letzten Filtrates gewonnenen Rückstand vulkanisiert. Über diesen Fischgummi, der seinerzeit viel Aufsehen erregte, finden sich eingehende Berichte in **Gummiztg. 26, Nr. 32, 33** u. **38.** Das Produkt soll, wenn es auch dem äußeren Anscheine nach recht gute Eigenschaften zeigt, nicht genügend wasserfest sein und soll mit wirklichen Gummiersatzprodukten nichts zu tun haben.

Zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse extrahiert man nach **D. R. P. 272 325** 10 kg Fische während 2 Stunden mit 400 l 90grädigen warmen Wassers, filtriert, fällt im Filtrat mit der vorher bestimmten Schwefelsäuremenge die Eiweißstoffe aus, filtriert abermals, fällt im Filtrat die Schwefelsäure mit Barium- oder Calciumhydrat aus und dampft das Filtrat nach Zusatz von etwas Formaldehyd im Vakuum ein. Auf diese Weise werden die lecithinhaltigen Eiweißstoffe des Fischmaterials völlig ausgeschieden und man erhält ein neutrales Produkt.

Nach **E. P. 9579/1910** wird eine kautschukähnliche Masse durch Behandlung des entfetteten, gebrühten Fischfleisches mit 5% Formaldehyd hergestellt. Die Masse erhält durch Zusatz von Schwefel ebonitartigen Charakter. Auch das nach dem Brühen des Fleisches gewonnene Fischwasser kann durch Eindampfen mit Essig- oder Milchsäure zur Herstellung ähnlicher Stoffe verwendet werden.

Ein elastisches, kautschukähnliches Produkt erhält man nach **F. P. 416 644** und **Zusatz 16 773 v. 14. Okt. 1912** durch Auskochen von 100 kg Fisch- oder Fleischabfall (Darmschleimhäute) mit 400 l Wasser, worauf man die Lauge, die etwa 5% vom Materialgewicht Eiweißstoffe enthält, evtl. durch Schwefelsäure von einem Teil der Lecithineiweißstoffe befreit, mit Kalkhydrat absättigt und mit Formaldehyd und Schwefel eindampft.

In **D. R. P. 107 376** ist ein Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzproduktes aus Leim und Ichthyol beschrieben.

Über Herstellung eines kautschukähnlichen Produktes aus Fischtran, einer Lösung von Ricinusöl in Tetrachlorkohlenstoff, Chlor und Schwefel siehe **F. P. 453 035.**

50. Bitumen (Asphalt, Teer, Naphthenate usw.). — Dichlorhydrin.

Ältere Vorschriften zur Herstellung kautschukähnlicher Massen mit Asphalt, Teer und ähnlichen Stoffen finden sich z. B. in **Muspratts** Techn. Chem., 4. Aufl., Bd. 4, S. 1169, in **Dingl. Journ. 152, 160** u. a. a. O.

Über Herstellung eines Kautschukersatzes, der sich besonders zum Isolieren von Telegraphenleitungen eignen soll, aus Holzteer, Kohlenteer, Hanf- und Leinöl, Erdwachs, Walrat und Schwefel siehe **D. R. P. 9620.**

Nach **D. R. P. 20 939** erhält man eine künstliche Guttaperchamasse auf folgende Weise: Man löst 50 kg Kopal und 7,5 —15 kg Schwefelpulver bei 122—150° in der doppelten Menge Terpentinöl oder in 55—66 l Petroleum, läßt die Masse auf 38° abkühlen und versetzt sie mit einer Lösung von 3 kg Casein in verdünntem Ammoniak unter Zusatz von etwas Alkohol und Holzgeist. Man erhitzt nun abermals auf 122—150°, kocht unter Zusatz von 0,5 kg Ammoniak und einer 15—25 proz. Gerbsäurelösung weiter, läßt nach einigen Stunden abkühlen, wäscht das Produkt mit kaltem Wasser aus, knetet es in heißem Wasser, walzt und trocknet.

Zur Herstellung von Kautschukersatzstoffen behandelt man nach **D. R. P. 119 635** ein Gemenge von Pech, Asphalt und Holzöl mit Chlorschwefel und nachträglich mit Schwefel in der Hitze. Ein Guttaperchaersatz soll durch weiteren Zusatz von Paraffin resultieren. Nach **D. R. P. 119 637** wird der Masse noch Kautschuk zugesetzt, dann wird vulkanisiert. Vgl. **D. R. P. 113 638.**

Einen Guttaperchaersatz erhält man ferner durch Verkochen von 45 Tl. Asphaltgoudron, 40 Tl. Kolophonium, 10 Tl. Terpentinöl und 5 Tl. Leinöl. **(D. R. P. 121 316.)**

Ein wasserdichtes kautschukartiges Produkt, das den elektrischen Strom nicht leitet, erhält man durch Verschmelzen von 1 Tl. des bei 260—280° übergehenden Steinkohlenteerbestandteiles mit 5 Tl. Kopal (Singapore, Bastard oder Anime), 1 Tl. eines nicht trocknenden Öles und ca. 2 Tl. Speckstein. **(D. R. P. 136 623.)**

Zur Herstellung kautschukartiger Massen destilliert man Scharrharze oder Balsame mit Calciumchlorid unter Zusatz von Chlorkalk mehrere Male und vulkanisiert die kautschukolähnliche Masse wie üblich. Das Produkt eignet sich auch als Walzzusatz zu synthetischem Kautschuk und soll in beiden Fällen Massen liefern, die sich wie Paragummi verarbeiten lassen. **(D. R. P. 331 334.)**

Andere Kautschukersatzstoffe aus Asphalt, Leinöl, Schwefel und Terpentinöl oder aus Asbest, Knochenmehl, Wachs, Schwefel u. dgl. sind z. B. angegeben in den **E. P. 10 457** und **10 458/1887, 1958/1885** und **16 775/1886.**

Die Herstellung eines Kautschukersatzmittels aus je 8 Tl. Teer und Sojabohnenöl, 9 Tl. Bitumen, 3 Tl. Vaselin, 10 Tl. Talk, 7 Tl. Asbest, 6 Tl. Schwefel, je 2 Tl. Harz, chinesischem Holzöl, Magnesia und Kaurigummi ist in **E. P. 23 210/1911** beschrieben.

Nach **Schweiz. P. 56 605/11** erhält man eine dem natürlichen Kautschuk sehr ähnliche Substanz, wenn man Teer in einem flüchtigen Lösungsmittel löst, ein Kautschukferment hinzufügt und die Masse, während die Oberfläche konstant durch einen Sauerstoffstrom bestrichen wird, 10 Tage lang auf einer Temperatur von 45° hält. Das Endprodukt wird schließlich mit etwa der dreifachen Menge Methylalkohol ausgefüllt. Dieses Ferment, das geeignet ist, Harze. Harzlacke, Teer und Terpene in kautschukartige Massen überzuführen, wird nach **F. P. 427 012** erhalten, wenn man den Milchsaft nach Zusatz eines Enzyms (Bromelin) mit Luft oxydiert, filtriert und das Koagulat im Filtrate mit Alkohol fällt. **[III. 13.]**

Nach **D. R. P. 228 858** verwendet man als Ersatzmittel oder als Füllmittel für Kautschuk Metallnaphthenate oder ihre Abkömmlinge allein oder in Mischung mit Naphthensäureglyceriden, Naphthensäuren, Mineral- oder anderen Ölen oder Fettsäuren, evtl. unter Zusatz von Harz und Kautschuk.

Zur Herstellung kautschuk- oder linoxynartiger Körper fällt man aus einer schwach alkalischen Naphthenseifenlösung mit der eben zureichenden Menge eines Aluminium- oder Chromsalzes hexanaphthencarbonsaures Salz aus und erhitzt dieses auf 160—170°, um kautschukartige mit den üblichen Lösungsmitteln quellende Körper zu erhalten. Erhitzt man auf 200°, so nimmt die Viscosität der Lösungen ab, bei 360° erhält man eine in Benzin oder Terpentinöl dünnflüssig lösliche hornartige Masse. **(D. R. P. 327 913.)**

Zur Herstellung kautschukähnlicher bis hornartiger Körper mischt man 30 Tl. Dichlorhydrin unter Rühren mit 60—120 Tl. Schwefelnatrium gelöst in 30—240 Tl. Wasser, hält die steigende Temperatur durch Kühlung bei 30—60°, gießt die Flüssigkeit direkt oder nach Ansäuerung von dem gebildeten zähflüssigen Produkt ab, wäscht dieses mit Wasser, evtl. auch noch mit Alkohol und erhält so einen farblosen bis gelblichen, dickflüssigen zähen Syrup, der mit verdünnter oder konzentrierter Mineralsäure in der Wärme oder in der Kälte allmählich fest wird und sich in die kautschukähnliche Masse verwandelt, die man neutral wäscht. Bei längerem Kochen mit Säure erhält man schließlich einen harten harz- oder hornähnlichen Körper, der auch entsteht, wenn man den ursprünglichen Syrup für sich oder in einem indifferenten Mittel mit oder ohne Druck auf höhere Temperatur erhitzt. Ähnlich wie Mineralsäuren wirken auch Ameisen- oder Essigsäure. **(D. R. P. 253 753.)**

Eine künstliche Gummimasse wird nach **F. P. 447 647** hergestellt durch Kondensation eines verkochten Gemenges von Aceton und Phenol mit Formaldehyd.

51. Faktis, Allgemeines, Verwendung.

Deutschl. Faktis (u. a. K. ers. st.) $^1/_2$ 1914 E.: 3188; A.: 2767 dz.

Über die Herstellung von weißem und braunem Faktis und seine Verwendung siehe **Gummiztg. 1911, 244,** ferner **G. Hübener:** Herstellung und Verwendung von Ölkautschuk, **Kunststoffe 1911, 268,** und der betreffende Abschnitt im Handbuche der Gummiwarenfabrikation, „Der Gummitechniker“ von **Esch.** Vgl. auch **Bd. II [533]**: Kunstmassen aus Faktis.

Verfahren zur Herstellung von Faktis und anderen Kautschukersatzstoffen bringt **S. Halen** in **Kunststoffe 4, 315.**

Unter Ölkautschuk oder Faktis versteht man das als Zusatzmittel bei der Kautschuk- und Guttaperchaverarbeitung vielfach verwendete Einwirkungsprodukt von Schwefel auf Öle. Je nach der Herstellungsweise mit Schwefelchlorür auf kaltem oder mit molekularem Schwefel auf heißem Wege erhält man den weißen oder den braunen Faktis.

Der Erfinder der Kaltvulkanisation **Parkes** beobachtete, daß bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Leinöl kautschukähnliche Stoffe sog. „Faktis" entstehen. Er erhielt je nach Behandlung verschiedene Arten: weißen Faktis beim Mischen von Rüböl (Rapsöl, Rübsamenöl, Kohlsaatöl), Ricinusöl, Leinöl, Cottonöl mit 20—45% Chlorschwefel. Die auf 80° sich erhitzende Masse erstarrt, wird auf Walzwerken gemahlen und mit Kalkmilch, dann mit Wasser gewaschen meist unter gleichzeitiger Beigabe färbender Stoffe. Dem vulkanisierten Kautschuk wird weißer Faktis bis zu 50% zugegeben; für sich wird er zur Herstellung von Radiergummi verwendet.

Brauner Faktis wird durch Erhitzen der gleichen Ölsorten mit Schwefel hergestellt. Bevorzugt werden Rüb-, Lein- und Ricinusöl. Das Schwefel-Ölgemisch wird in großen Steinguttöpfen längere Zeit auf 160° C gehalten. Zur teilweisen Oxydierung des Öls werden die Öle oft „angeblasen", d. h. man bläst Luft durch; derart behandelte Öle brauchen weniger Schwefel. Der braune Faktis ist sehr weich und elastisch; schwimmt aber nicht auf Wasser. Spezifisch leichter als Wasser („schwimmend") sind die aus Ricinusöl und Chlorschwefel hergestellten weißen Faktise.

Schwefelbalsame sind Schwefelderivate der Triglyceride ungesättigter Fettsäuren; sie werden durch Behandlung der in Benzol gelösten Öle mit Chlorschwefel bei Temperaturen unter 40° gewonnen. Die Art der bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Fettstoffe entstehenden Produkte, die sich unter lebhafter Wärme- und Salzsäureentwicklung bilden, ist nicht genügend geklärt. Es scheinen sowohl Schwefel als Chlor von Fett aufgenommen zu werden; beim Verseifen wird das Chlor in Form von Salzsäure frei, Schwefel bleibt fest gebunden. Auch eine Addition des Schwefels an geblasene Öle wird angenommen.

Durch längeres Erhitzen von geschwefelter Linol- oder Linolensäure mit Glycerin erhält man als Einwirkungsprodukt von abgespaltenem Schwefel auf das Glycerid festen Faktis dadurch, daß das Metalloid die freien Valenzen der Fettsäuren absättigt ohne die Esterkonstitution zu beeinflussen. Überhaupt ist, wie schon daraus hervorgeht, daß brauner Faktis durch alkoholisches Kali leicht verseift wird, wobei die abgespaltenen Fettsäuren den gesamten Schwefel sehr fest gebunden enthalten, anzunehmen, daß das ganze Glyceridmolekül an der Faktisbildung beteiligt ist. **(A. Dubosc, Zentr.-Bl. 1919, IV, 377.)**

Faktis kann niemals ein wirklicher Ersatz für Kautschuk sein, da dieses Produkt zwar hohe Druckelastizität besitzt, aber fast gar keinen Widerstand gegen Zug. Es ist aber wohl ein aus gezeichnetes Füllmaterial, das in richtigen Mengenverhältnissen dem reinen Kautschuk zugesetzt, seine Eigenschaften für manche Verwendungszwecke wesentlich verbessert, umsomehr, als es sich in dem reinen Gummi löst und dadurch, daß es die Oxydationsfähigkeit geringerer Kautschuksorten herabsetzt, sogar konservierend wirkt. Als Zusatz zu der Gummimasse kann man alle Faktissorten, also den weißen, den braunen und vor allem den schwefelärmsten und darum auch spezifisch leichtesten, den sog. schwimmenden Faktis verwenden. Das geringe spez. Gewicht bedingt, daß dann auch die Gummimischung wenig wiegt, so daß man aus einem Kilogramm Material mehr Einzelprodukte, z. B. Flaschenscheiben, Konservenringe u. dgl. herstellen kann.

Besonders hervorhebenswert ist die neuzeitliche Verwendung des Faktis auch in selbständiger Industrie, also nicht nur als Füllmittel für Kautschuk, sondern auch als wesentliches Ausgangsmaterial in der Bandagenfabrikation, besonders zur Herstellung elastischer Polster und Bruchbänder, andererseits auch in der Radiermittelindustrie als Ersatz für Radiergummi. (Hergestellt z. B. aus Faktis, Glaspulver oder Schwerspat und russischem Leim nach **D. R. P. 201 965.**)

Eine umfassende Arbeit über Geschichte, Darstellung, vermutliche Konstitution, Untersuchung und Verwendung der weißen und braunen Faktisse, besonders als Zusatzstoffe für Kautschuk von **R. Ditmar,** findet sich in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 587.** So verarbeitet man z. B. zur Herstellung einer Mischung für nahtlose, getauchte, weiße Gummihandschuhe 26% Kautschuk, 7% weißen Faktis, 40% Zinkoxyd, 23% Lithopon und 4% Magnesiumoxyd. Für schwimmende Artikel, z. B. rote Flaschenscheiben bringt man 87 Tl. Kautschuk (11 bis 12% Harz), 4 Tl. Faktis, 1 Tl. Magnesia usta und je 4 Tl. Schwefel und Goldschwefel auf die Mischwalzen. Den weißen Elefantenradiergummi mischt man aus 15 Tl. Peruviangummi, 31 Tl. weißem Faktis, 6,5 Tl. Schwefel, 28 Tl. Lithopon, 2,5 Tl. Magnesia usta leicht und 17 Tl. Paraffinöl. In diesen Mischungen ist brauner Faktis nicht zu verwenden, da besonders Flaschenscheiben in solcher Mischung sehr bald anlaufen und grau werden. Wohl aber erhält man einen sehr guten Knetradiergummi aus 10 Tl. Oberkongo, 15 Tl. Guayule, 1 Tl. Paraffinöl, 12 Tl. Zinkoxyd, 8 Tl. Kaolin, 7 Tl. Schwerspat und je 4 Tl. Kreide und Talkum mit 35 Tl. braunen Faktis, der auch zu 38 Tl. einer in 2 Stunden bei 4 Atm. stramm vulkanisierenden Spritzmischung zur Herstellung eines roten Gummischlauches aus 23,5 Peruvian, 7 Tl. Schwefel, 12 Tl. Kieselsäure, 4 Tl. Kaolin, 0,5 Tl. Magnesia usta, 9 Tl. Kreide und 7 Tl. Goldschwefel zugesetzt wird. Nicht nur in Mischungen mit Kautschuk, sondern auch selbständig dient der Faktis zum Füllen von Radreifen oder Golfbällen, Bruchbandpelotten usw. und ist jedenfalls eine der wert-

vollsten Kunstmassen, die häufig sogar die Reißfestigkeit und Elastizität minderer Kautschuksorten wesentlich erhöht.

Über Faktis siehe ferner die Abhandlung von **St. Ljubowski** in **Seifens.-Ztg. 1914, 10 ff.**

Zum Färben von Faktis und faktishaltigem Kunstmassen verwendet man Teerfarbstoffe die zur Färbung von Fetten, Ölen und Wachsarten dienen, z. B. Cerasinblau I, Cerasinorange G und I, Cerasinbraun AN, Cerasinrot I, A und B, Cerasindunkelrot I und II, Fettschwarz III. Färbevorschriften siehe **[378]**: Färben von Öl und Fett.

52. Faktisherstellung. Spezialvorschriften: Rüböl, Ricinusöl; Faktisersatz.

Nach **W. Esch, Chem. Rev. 1911, 57,** brauchen: Rüböl 25% Schwefelchlorhydrür bis zur vollständigen Chlorsulfierung, Ricinusöl 20%, Mohnsaatöl 35%, Leinöl 30%, Baumwollsaatöl 45% und Olivenöl 25%. Zur Gewinnung des weißen Faktis wird gut gereinigtes und raffiniertes Rüböl in Tongefäßen mit 25% Schwefelchlorür versetzt und gerührt. Die spontane Temperaturerhöhung bis zu 80° kann durch Zusatz von Benzin herabgemindert werden, wodurch ein helleres Produkt erzielt wird. Die bröcklige, weiße Masse wird mit Kalkmilch, dann mit Wasser gewaschen und unter 50° auf Hürden getrocknet, zweckmäßig bei gleichzeitiger Absorption der sauren Dämpfe durch Kalk oder durch Bestäuben der Faktismassen mit Magnesia (bis zu 5%). Im letzteren Fall muß der Faktis jedoch nachträglich heiß vulkanisiert werden. In analoger Weise kann man zur Herstellung eines weißen Faktis auch von einem Gemenge von 15 kg Ricinusöl und 10 kg Rüböl ausgehen und behandelt dann zweckmäßig unter Zusatz von 1 kg leichtem Benzin mit 5,5 kg Schwefelchlorür. Je geringer die Menge des letzteren, desto leichter der Faktis.

Ein brauner Faktis wird beispielsweise hergestellt durch Erhitzen von 100 kg rohem Rüböl mit 18 kg Schwefel in einem Kippkessel auf 160°; sofort nach Beendigung der letzten heftigen Reaktion, die von einer spontanen Temperaturerhöhung bis zu 240° begleitet ist, gießt man den Kesselinhalt auf flache Pfannen, wo er erstarrt, dann wird er fein gemahlen und verbindet sich in diesem Zustande gut mit Kautschuk; bei 150° wird er wieder zähflüssig.

Um leichten, schwimmenden Faktis zu erhalten, werden die Öle vor der Schweflung einige Tage unter gleichzeitigem Einleiten von Luft erhitzt. Die so erhaltenen Faktissorten besitzen dann wohl ein geringeres spez. Gewicht, aber einen erheblich höheren Schmelzpunkt. Parafaktis (wirklich schwimmender Faktis) entsteht aus oxydiertem Leinöl, dem man $^1/_3$ seines Gewichtes Vaselin zusetzt oder durch Schweflung einer Mischung von Mineralöl und Paraffin.

Schließlich sei auch auf die Herstellung des gechlorten und zugleich geschwefelten Faktis hingewiesen, den man gewinnt, wenn man das Öl entweder mit einer unzureichenden Schwefelmenge erhitzt und dann mit Chlorschwefel weiter behandelt, oder umgekehrt mit einer ungenügenden Chlorschwefelmenge auf etwa 180° erhitzt und nach der Salzsäureabspaltung mit Schwefel weiter erhitzt. Dieses neuere, besonders als Zusatz für heiß vulkanisierte Waren verwendete Produkt besitzt dem weißen Faktis gegenüber den Vorzug, keine Salzsäure abzuspalten, während es sich vom braunen Faktis dadurch unterscheidet, daß es in heißen Gummimischungen nicht erweicht. Näheres findet sich im Jahrbuch der Kautschukindustrie, Beilage zum Gummikalender 1911. Unionverlag Berlin.

Nach **D. R. P. 160 120** erhält man ein Kautschukersatzprodukt auf folgende Weise: Man erhitzt 1 kg Ricinusöl mit 100 g Bernsteinkolophonium und 45 g Schwefelblüte während 4 Stunden auf 180°, leitet, bis die Masse zäh wird, Ozon in das geschmolzene Gemenge und behandelt 1 kg des Produktes nach Zusatz von 150 g Kalk zwischen 0 und —6° mit einer Lösung von 100 g Chlorschwefel in 120 g Benzol. Das mit Wasser gewaschene Produkt soll in seinen Eigenschaften dem Kautschuk sehr ähnlich sein.

Nach **D. R. P. 224 040** werden elastisch-plastische Massen (speziell verwendbar zur Luftschlauchfüllung) in der Weise hergestellt, daß man 100 kg rohes Rüböl mit 20 kg Schwefel erhitzt, bis das starke Aufschäumen beginnt, nunmehr 20 kg Naphthalin hinzufügt und die Erhitzung unterbricht. Man läßt die Masse in flachen Eisenblechkästen erstarren; sie ist beim Wiedererhitzen ohne jede Zersetzung schmelzbar und erstarrt dann wieder. Auch aus Sojabohnenöl kann man durch Behandlung mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1,14—140) zwischen 75 und 130° und folgendes Erhitzen der ausgewaschenen Masse mit Alkalien auf 75—175° (evtl. unter Druck) einen Kautschukersatz herstellen. Ein hartgummiähnliches Produkt wird aus dieser Masse durch Erhitzen mit Schwefel auf höhere Temperaturen erhalten. Vgl. **J. B. Höhn, Chem. Rev. 1900, 113.**

Nach einem Vorschlage von **E. Ackermann, Gummiztg. 26, 1059,** sollen die beim Härten des Stahles zurückbleibenden Raps- und Rübölrückstände zur Faktisbereitung verwendet werden.

Zur Ersparnis an Öl und zur Herabminderung der stürmischen Reaktion setzt man dem Faktisgemenge nach **R. Ditmar** Tetralin zu. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1921, 355.)**

Zur Herstellung plastischer oder hartkautschukartiger Massen erhitzt man 170 Tl. Ricinusölsäure, die durch Erwärmen so weit anhydrisiert wurde, daß sie bei der Titration noch ungefähr 4% freie Fettsäure anzeigt, mit nur 9 Tl. Schwefel oder mehr dann, wenn die Anhydrisierung nicht so weit getrieben wurde, während einer Stunde auf 160° oder man verrührt dieselbe Menge anhydrisierter Säure, unter Wasser- oder Eiskühlung, mit 11 Tl. Chlorschwefel und erhält je nach der Arbeitsweise und nach evtl. Zusatz von Ölen, Harzen oder Asphalt, mit oder ohne Benzin als Verdünnungsmittel, plastische oder hartkautschukartige Massen, die man für Isolierzwecke auf den Trägern der Isolierschicht selbst erzeugen kann. **(D. R. P. Anm. C. 28 527, Kl. 39 b.)**

Eine kautschukartige Masse erhält man nach **D. R. P. 252 193** durch Erhitzen von **300 kg** Ricinolsäure mit höchstens 96 kg Schwefelblumen auf 155—160°. Nach einigen Stunden ist der Schwefel in Lösung gegangen und scheidet sich beim Abkühlen nicht mehr ab; es resultiert eine zähe, schwarzbraun gefärbte, in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln unlösliche elastische Masse, die auch in Äther und Kohlenwasserstoffen nur wenig aufquillt.

Zur Herstellung elastischer, kautschukähnlicher Stoffe leitet man nach **D. R. P. 261 241 15 kg** gasförmiges Chlor in 100 kg Ricinusöl von gewöhnlicher Temperatur, leitet ferner zur Austreibung des Salzsäuregases in die warmgewordene Masse des halogenisierten Öles Kohlensäure ein und erhitzt schließlich das gechlorte Produkt während 1—3 Stunden mit 20 kg Schwefel auf 150—200°. Das Produkt wird nach dem Abkühlen wie üblich auf der Walze verarbeitet. Die so aus pflanzlichen oder tierischen Ölen oder Fetten evtl. auch unter Zusatz indifferenter Lösungsmittel gewonnenen halogenisierten und dann geschwefelten Produkte unterscheiden sich von den weißen Faktissorten durch die feste Bindung der Halogene, so daß diese Kautschukersatzstoffe zusammen mit Kautschuk auch heiß vulkanisiert werden können, während Faktis bei dieser Behandlung das Chlor abspaltet.

Zur Gewinnung eines faktisartigen Ölproduktes wird fettes Öl mit Chlorschwefel im Überschuß vulkanisiert und die Masse mit Wasser nachbehandelt. **(A. P. 1 430 034.)**

Ein Verfahren zur Faktisbildung ist durch Behandlung der ungesättigten fetten Öle mit Selen- oder Tellurhalogenverbindungen gekennzeichnet, die sich an die ungesättigten Bindungen anlagern. **(D. R. P. Anm. K. 52 641, Kl. 39 b.)**

Als Ersatz für Faktis kann man ein Pulver verwenden, das man durch Trocknen und Mahlen von in Wasser gequelltem, mit etwas Glycerin versetztem Leim (Gelatine) erhält. **(Gummiztg. 33, 778.)**

53. Leinölfaktis.

Der sog. Schwefelbalsam, eine kochend bereitete Lösung von Schwefel in Leinöl, war schon dem Ende des 15. Jahrhunderts lebenden Alchemisten **Basilius Valentinus** bekannt.

In **D. Ind.-Ztg. 1871, 509** beschreibt **A. C. Day** (jener Erfinder, der sich durch keinen Mißerfolg abschrecken ließ, Hunderte von Versuchen anstellte und zahlreiche Patente auf die Gewinnung von Kautschukersatzstoffen nahm) die Herstellung eines solchen Produktes durch Erhitzen eines Gemenges von 7 Tl. Baumwollsamenöl, 7 Tl. Leinsamenöl, 4 Tl. Kohlenteer und 5 Tl. Schwefel während 4—5 Stunden auf 160°. Andere von ihm angegebene Mischungen enthielten mit Leinöl als Grundbestandteil wechselnde Mengen von Baumwollsamenöl, Terpentinöl, natürlichem Kautschuk, Teer, Erdnußöl usw.

Auch ein längere Zeit auf etwa 95° erhitztes Gemisch von Ozokerit, Leinölfirnis (25%) und Schwefel (3%) soll ein dem Kautschuk völlig gleichendes Produkt liefern. **(E. P. 1958/1885.)**

In **D. R. P. 73 045** ist zum ersten Male darauf hingewiesen, daß trocknende Öle im oxydierten Zustande, wenn man sie also vorher bei höherer Temperatur der Luft aussetzt, bedeutend weniger Chlorschwefel brauchen (10—18%) als ohne diese Vorbehandlung, und daß die so erhalten Faktisprodukte dem Kautschuk während seiner Verarbeitung zugesetzt, Gummiwaren ergeben, die im Gegensatz zu den mit den stark geschwefelten und gechlorten Faktissorten hergestellten Gegenständen weich und geschmeidig bleiben.

In **D. R. P. 84 397** wird empfohlen, vor der eigentlichen Faktisherstellung aus trocknenden Ölen zunächst Additionsprodukte des Leinöls mit Schwefel zu bilden und diese dann wie üblich mit Schwefel oder mit Chlorschwefel weiter zu behandeln. Man erhitzt beispielsweise 1 kg Leinöl mit 100 g Schwefel $1^1/_2$ Stunden auf 140—160°, verrührt die Masse mit 100—120 g Chlorschwefel und Benzin oder Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel und verdunstet schließlich letzteres und die gebildete Salzsäure. Das Produkt ist schwefelreich und chlorarm.

Über Herstellung von Kautschukersatzstoffen aus langsam trocknenden Ölen mit Schwefelsäure und Chlorschwefel siehe **D. R. P. 122 278** oder mit Metalloxyden siehe **D. R. P. 117 750.**

Ein Kautschukersatz wird nach **D. R. P. 241 056** hergestellt aus 50 Tl. Faktis, 3 Tl. Pinen, 2 Tl. Cymol, 4 Tl. Kolophen und 2 Tl. Camphen durch gutes Mischen, Kochen und 3stündiges Pressen bei 180°. Der Faktis wird erhalten durch Vulkanisierung von Leinöl mit Chlorschwefel. Man kann einen Kautschukersatz auch erhalten, wenn man 1,5 Tl. dieses Faktis mit 11 Tl. eines Produktes verkocht, das man aus Terpentinöl und Schwefelsäure erhält **[45]** und 3 Stunden bei 180° trocknet. Vgl. **D. R. P. 50 282** und **140 611.**

Nach einer in **D. R. P. 251 871** angebenen Modifikation kann man Faktis leichter herstellen, wenn man die Öle (z. B. 100 kg Leinöl) vor der Schwefelung bei 140—160° durch einen Luftstrom eindickt, dann in der Kälte oder unter schwacher Erwärmung 10 kg Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,4 zufügt und kurze Zeit rührt. Die Masse erstarrt bald, wird zerkleinert, säurefrei gewaschen und getrocknet. An Stelle des Leinöls kann man auch Holzöl verwenden, an Stelle der Schwefelsäure andere anorganische Säuren oder saure Salze oder Eisessig.

Zur Herstellung kautschukartiger Massen, die durch Polymerisation oder Vulkanisation beliebig verändert werden können, behandelt man Faktiskörper, also die Reaktionsprodukte von Halogenschwefelverbindungen mit Fettkörpern (Lein-, Mohn-, Mais-, Oliven-, Ricinusöl, Fischtran u. dgl.), evtl. bei Gegenwart von Natriumacetat, Kupferchlorür oder anderen Kondensationsmitteln mit Ammoniak oder Basen (Anilin, Naphthylamin, Dinitroanilin usw.) bei Temperaturen über 100°. Man verfährt z. B. in der Weise, daß man ein Gemenge von 10 Tl.

Leinölfaktis (aus 100 Tl. Öl und 30 Tl. Chlorschwefel gewonnen) mit 25 Tl. Anilin im Ölkessel etwa 3 Stunden auf 125°—135° erhitzt, die Schmelze in 100 Tl. Alkohol gießt und das sich niederschlagende, braungelbe, zähe Öl solange mit Alkohol wäscht, bis die Base und ihr salzsaures Salz entfernt sind und die Masse auf dem Wasserbade eine weiche, klebrige, fadenziehende, schwach bräunlichgelbe Masse darstellt. Das in dünner Schicht durchsichtige, beim Erhitzen erhärtende Produkt löst sich in Lacklösungsmitteln und kann direkt zur Darstellung von Firnissen dienen, während es mit 15% Schwefelblumen bei 135° während 2 Stunden vulkanisiert, nach dem Erkalten eine nur noch in Nitrobenzol, in Benzol jedoch wenig lösliche dunkelbraune Masse darstellt, die erhebliche Zug- und Druckelastizität besitzt. **(D. R. P. 239 002.)**

Zur Herstellung eines Kautschukersatzstoffes erhitzt man 1 kg Leinöl mit 150 g Schwefel bis zu seiner völligen Lösung auf 130—160°, gießt die schwarzbraune Flüssigkeit, die beim Erkalten keinen Schwefel mehr abscheiden darf, in die drei- bis vierfache Menge verdünnte Salpetersäure, erwärmt mehrere Stunden im Wasserbade, trocknet den gewonnenen gelben, in der Wärme weichen, in der Kälte elastischen und zähen Körper, gut ausgewaschen, in dünner Schicht bei 100°—110 und verarbeitet 1 kg dieser getrockneten Masse z. B. mit 200 g Asphalt und 200 g Schwefel mit Benzol zu einem Teig, der getrocknet und wie üblich vulkanisiert wird. Das Produkt quillt zwar nur mit Schwefelkohlenstoff oder Benzol, doch hinterbleibt nach Verdunstung des Lösungsmittels eine zähe, elastische Haut, die in zahlreichen Fällen Kautschuk zu ersetzen vermag. **(D. R. P. 288 968.)**

Zur Herstellung von weich- und hartgummiähnlichen Massen mischt man z. B. Leinöl oder andere Öle mit Ölsäure oder anderen Fettsäuren und fügt während des Mischens Chlorschwefel, evtl. verdünnt mit neutralen organischen Flüssigkeiten zu. Das nach beendeter Reaktion gewaschene Produkt bildet neutralisiert, auf höhere Temperatur erhitzt, und mit oder ohne Zusatz von Füllmitteln, auch 10proz. Kautschuklösung verarbeitet, einen faktisartigen, dem Kautschuk an Elastizität gleichkommenden Körper. **(D. R. P. 314 560.)**

54. Andere Pflanzenöle. Terpentinölfaktis.

Nach **F. P. 447 904** mischt man zur Herstellung von künstlichem Kautschuk ein beliebiges Öl kalt mit 4% Schwefelblumen und fügt allmählich 16—18% Chlorschwefel hinzu, der zuerst den Schwefel löst und dann erst bei spontaner Temperatursteigerung auf etwa 90° das Öl angreift und zur Bildung des Kautschukersatzmittels führt.

Über die Herstellung einer kautschukähnlichen Masse aus halogenisierten und sodann mit Schwefel erhitzten Ölen oder Fetten siehe **F. P. 453 035.**

Nach **D. R. P. 251 618** erhält man einen marmorierten Kunstgummi aus Faktis durch Überführen einer Mischung von Öl und ölunlöslichen Farbstoffen mit Chlorschwefel über schräge Flächen in die Form, wodurch sich während des Erstarrens die unlöslichen Farbstoffe in marmorartiger Zeichnung abscheiden und nach dem Erstarren festgehalten werden.

Nach **F. P. 452 579** verknetet man zur Herstellung kautschukähnlicher Stoffe 1 kg Pflanzenöl bei Gegenwart von 1—2 g denitrierter Schießbaumwolle und 6—10 g Gummiharz in der Kälte mit 60—80% Petroleum und Einfach-Chlorschwefel, neutralisiert nach einiger Zeit mit 150—200 g Magnesia und behandelt schließlich abermals mit Petroleum und Chlorschwefel.

Zur Herstellung eines Kautschukersatzstoffes erwärmt man Harz, Pech oder Asphalt mit chinesischem Holzöl auf 200—300° allein oder mit Schwefel, nachdem man evtl. die Mischung mit Chlorschwefel vorbehandelt hat und setzt der Masse gegebenenfalls vor dem Holzölzusatz Paraffin zu, bzw. verrührt sie mit einer Lösung von Kautschuk oder Kautschukabfällen in Naphthalin, treibt dieses mit Wasserdampf ab und vulkanisiert diese Masse ähnlich wie Kautschuk oder Guttapercha mittels Schwefels in der Hitze. **(D. R. P. 119 635 und 119 637.)**

Nach **F. P. 448 034** wird eine elastische Masse, die sich besonders als Kautschukersatz eignet, hergestellt aus 5 kg Kolophonium, 60 kg Cottonöl, 30 kg unterchlorigsaurem Kalk und 5 kg Schwefelblumen.

Ein als Kautschukersatz zur Herstellung von Stoßdämpfern usw. dienendes Produkt besteht nach **F. P. 474 220** aus 12 Tl. Cottonöl, das mit einer Lösung von 1 Tl. Schwefel und 5 Tl. Reten in 2 Tl. Pinen oder Sylvestren auf 110—120° erhitzt wird, worauf man diese Masse mit 920 Tl. Cottonöl vereinigt und unter Kühlung mit 160 Tl. Chlorschwefel behandelt.

Ein Kautschukersatz wird nach **D. R. P. 194 575** hergestellt aus pflanzlichen Ölen (Sonnenblumenöl), Chlorschwefel in Benzinlösung und einem Kohlenwasserstoff, den man durch Behandlung von Amylalkohol mit rauchender Schwefelsäure und Einblasen von Luft herstellt. Wenn die Entwicklung der schwefligen Säure aufgehört hat, wird die erhaltene dicke schwarze Masse mit Ätzkalk behandelt, worauf man die überstehende Flüssigkeit fraktioniert destilliert. Der ab 117° entweichende Kohlenwasserstoff wird der Benzinlösung des oben erhaltenen Faktis zugesetzt. Außerdem fügt man noch Matesit, das ist ein auf Madagaskar erzeugtes, klebriges Pflanzensaftpräparat, zu. Nach Verdampfung des Benzins erhält man den Kautschukersatz. Statt des Sonnenblumenöles kann man auch Lebertran verarbeiten.

Zur Herstellung geformter Gegenstände aus Faktis unterbricht man die Einwirkung von Schwefel oder Chlorschwefel auf das fette Öl durch Abkühlung, wenn die Masse zähflüssig oder knetbar geworden ist, formt nunmehr evtl. in Mischung mit anderen Stoffen und beendet die Faktisbildung in den Gegenständen bei höherer Temperatur. Man kann auch den Ölen zuerst

nur die zur Bildung knetbarer Massen erforderlichen Mengen Schwefel und Chlorschwefel zusetzen und die Faktisbildung dann durch Erhitzen mit weiteren Schwefelmengen vollziehen oder die zähflüssige Masse in dünner Schicht ausbreiten und von außen Chlorschwefel zur Einwirkung bringen. Der Überschuß der Reaktionswärme, der die Faktisprodukte leicht verbrennt, wird so unschädlich gemacht, man verleibt ferner dem Faktis Stoffe ein, die in Öl nicht löslich sind und dem fertigen Produkt doch die besonderen Eigenschaften z. B., kautschukartiger Körper verleihen (Pech, Asphalt, Harz) und schließlich besteht der Vorteil, daß aus dem versandfähigen Zwischenprodukt erst am Verbrauchsorte die Gegenstände erzeugt werden können. **(D. R. P. 285 594.)**

Zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse taucht man nicht vulkanisierten Kautschuk nach **D. R. P. 262 093** in Terpentinöl, bis er 1—2 Tl. des Terpentinöles aufgenommen hat, fügt sodann Chlorkalk oder eine Lösung von Chlorschwefel in Benzol hinzu, bis die Masse 2% Chlor aufgenommen hat, versetzt mit 5—20% Schwefelblumen, bearbeitet das erhaltene Fell unter öfterem Bestreuen mit Chlorkalk mit kaltem Wasser, schließlich mit kochendem Wasser, bis der gewünschte Vulkanisationsgrad erreicht ist, entfernt den überschüssigen Schwefel mit Natronlauge, wäscht das Produkt und trocknet es. Es kann für sich oder im Gemenge mit natürlichem oder künstlichem Kautschuk verwendet werden. Diese noch wenig beachtete Reaktion der Einwirkung von Chlorkalk und Schwefelblumen, die bei Anwendung eines Überschusses des ersteren unter starker Selbsterwärmung der Masse verläuft, hat ein gewisses Interesse dadurch, daß diese Art der Kautschukbehandlung, sowie die Verarbeitung von Terpentinöl oder Kienöl mit Chlorkalk und Schwefel, zur Bildung eigenartiger Faktisprodukte führt. Vgl. **[45]**.

Nach **D. R. P. 267 476** erhitzt man zur Gewinnung eines Kautschukersatzproduktes das mit Schwefelsäure von allmählich steigender Konzentration vorbehandelte und dann gewaschene Terpentinöl mit 10—40% Kalk und 5—20% Schwefel auf 100—130°. Dann wird mit kochendem Alkali entschwefelt und mit Säure entkalkt. Man verfährt in der Weise, daß man Kautschuk mit Terpentinöl tränkt und die gequollene Masse der Einwirkung von Schwefelsäure aussetzt, die man immer mehr verstärkt. Das Terpentinöl wird so in eine elastische Masse übergeführt.

Zur Gewinnung eines Kunstkautschuks behandelt man nach **F. P. 452 688** eine Lösung von 1 kg nicht vulkanisiertem Kautschuk in 10 kg Terpentinöl mit Fluorbor, verknetet die Masse mit 10—40% Kalk und 5—20% Schwefel, härtet, ohne jedoch zu vulkanisieren, bei 100—130° und befreit das Produkt vor dem schließlichen Vulkanisieren mit kochendem Alkali vom Schwefel und mit Säure vom Kalk.

Zur Bereitung einer kautschukähnlichen Substanz erhitzt man eine heißbereitete Lösung von Schwefel in Terpentinöl nach Zusatz von Leinöl mit Kaliumbichromat, setzt sodann unter Rühren Kupferoxydammoniakcelluloselösung zu, gibt ferner noch Eisenfeilspäne, Quarz- oder Glaspulver bei und erhitzt weiter bis zur Bildung einer festen elastischen Masse. Druck- und Zugfestigkeit des Produktes nehmen bei längerer Lagerung zu und überdies neigt das Präparat nicht wie der Kautschuk zum Erhärten. **(D. R. P. 300 542.)** Elastischere, druck- und zugfestere Massen erhält man nach dem Zusatzpatent durch zweistündiges Erhitzen des Gemenges von Schwefel, Terpentinöl, Leinöl, Bichromat- und Kupferoxydammoniakcelluloselösung mit Füllmitteln (Quarzpulver, Eisenfeilspäne) im Dampfdruckgefäß auf 315°. **(D. R. P. 311 877.)**

55. Lein-, Nuß-, Holzölpolymerisation ohne Schwefel.

Siehe auch Abschnitt Linoleum, **Bd. II [444]**.

Schon im Jahre 1848 wurde **Barrat** in Frankreich das Verfahren zur Herstellung einer elastischen Substanz (Ölelasticum) patentiert, die der Erfinder durch vollständiges Eintrocknen trocknender Öle in einem offenen Gefäß bei höherer Temperatur erhielt. Die in der Hitze entstehende Gallerte gab beim Erkalten eine schneidbare Masse, die an der Luft die Eigenschaft verlor, an den Fingern hängen zu bleiben und zur Herstellung der verschiedensten gummiartigen Produkte diente.

Ein Kautschukersatz wird nach **D. R. P. 76 828** hergestellt durch Einkochen von gekochtem Leinöl mit Wiener Kalk, Zinkweiß und Wasserglas unter Zusatz von etwas konzentrierter Kautschuklösung oder Mennige und Asbest. Die Masse soll dauernd elastisch bleiben, gießbar und leicht verarbeitbar sein und sich vor allem statt des Gipses zur Herstellung von elastischen Formen eignen. Vgl. ferner **D. R. P. 112 934, E. P. 8786/1885, E. P. 8787/1885, 13433/1884, 9580/1885.**

Zur Bereitung einer Tränkmasse für aus Gewebestoffen hergestellte Ventilkörper verrührt man eine erhitzte Lösung von 60 Tl. Leinölfirnis und 10 Tl. Kautschuk allmählich mit 30 Tl. Mennige, erhitzt weiter bis das Ganze eine homogene Substanz bildet und imprägniert die Gewebestoffe unter Druck. Die Platten übertreffen die in den Zuckerfabriken benutzten Gummikörper bedeutend an Haltbarkeit und Wohlfeilheit. **(D. R. P. 159 429.)**

Ein Kautschuk- oder Guttaperchaersatzstoff, der zur Herstellung von Linoleum oder wasserdichten Geweben und Isoliermaterialien dienen kann, wird nach **D. R. P. 201 966** erhalten durch $3^1/_2$—4stündiges Erhitzen von Leinöl bei Gegenwart von 0,5—1% Magnesium oder Eisen, auf 110—120°; dann mischt man dem in Alkohol und Wasser unlöslichen, in Benzol, Terpentinöl usw. leicht löslichen, gegen Säuren und Laugen ziemlich beständigen Produkte zur Härtung Schwefel und Goldschwefel, auch Speckstein, Anthracen oder Anthrachinon zu. Der erhaltene Kunststoff ist matt und soll dem natürlichen Kautschuk in jeder Hinsicht gleichen.

Zur Herstellung künstlicher Guttapercha erhitzt man nach **F. P. 457 920** 100 Tl. Leinöl und 8 Tl. Fichtenharz einige Stunden auf 120°, verknetet die Masse mit 250 Tl. eines Oxydationsmittels (z. B. mit schwefelsaurer Bichromatlösung) in der Hitze, trocknet den Teig und vermischt ihn mit 15—20% Paraffin zu einem schwarzbraunen, nicht vulkanisierbaren Körper, der gegen Chlor und chemische Agentien noch unempfindlicher wird, wenn man Schwefel oder Ebonit mit verarbeitet.

Zur Herstellung fester, elastischer Oxydationsprodukte aus Leinöl vermischt man die zu oxydierenden Öle mit geringen Mengen Essigsäure und erhält so bei höherem Zusatz ein weicheres, bei geringerem Zusatz ein festeres kautschukartiges Produkt, das seine Elastizität dauernd beibehält und den ohne Säurezusatz durch Oxydation verdickten Ölen überlegen ist, da es stabil bleibt. **(D. R. P. 263 656.)**

Als Kautschukersatzstoff eignet sich eine elastische schwefelfreie Masse, die man durch Oxydation eines längere Zeit auf 200—250° erhitzten Gemenges von Leinöl, einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff und dem Stearat oder Palmitat eines Metalles der Aluminiumgruppe erhält. Man füllt die Masse wie Kautschuk mit Magnesia, Kieselgur, Kreide, Mennige oder Asphalt, kann auch Schwefel zusetzen, und erhält so besonders zur Isolation von Hochspannungsleitungen geeignete Kunstmassen. **(D. R. P. 311 611.)**

Ein Kautschukersatz wird nach **D. R. P. 168 359** durch Nitrieren von Lein- oder Ricinusöl, Erhitzen, Auswaschen der Masse und nochmaliges Erhitzen auf 130° erhalten. Wichtig ist das langsame Erhitzen bei verhältnismäßig niederer Temperatur, also etwa 10 Stunden unter beständigem Rühren bei vollkommenem Luftzutritt, da bei höherer Temperatur oder raschem Erhitzen, kein brauchbarer Ersatzstoff erhalten wird.

Oder man behandelt Öle, Fettsäuren oder Glyceride mit konzentrierter Salpetersäure, löst das entstehende dicke, gelbe Öl in Alkali, fällt mit Säure, löst und fällt abermals, bis sich eine Masse ausscheidet, die der weiteren Einwirkung von Alkali widersteht. **(E. P. 4214/1913.)**

Über Herstellung plastischer oder kautschukartiger Massen aus japanischen Nußölen siehe **E. P. 14 665/1912.**

Über Herstellung kautschuk-, öl- oder harzähnlicher Substanzen aus Fetten, Fettsäuren oder trocknenden Ölen (besonders Chinaholzöl) mit Anilin bei Gegenwart eines Kondensationsmittels siehe **E. P. 636/1910.**

Nach **E. P. 16 758/1910** erhält man einen Kautschukersatz durch Erhitzen einer Mischung von 100 Tl. chinesischem Holzöl und 15 Tl. Harzöl auf 260°, bis sich eine elastische Masse bildet.

Zur Herstellung eines Füllmittels für Kautschuk und eines in der Hitze nicht gelatinierenden Öles aus chinesischem Holzöl behandelt man dieses nach **D. R. P. 200 746** mit $^1/_4$ seines Gewichtes Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,688), läßt die bald fest werdende Masse einige Stunden stehen, schüttelt sie mit Wasser und zerreibt nach einiger Zeit das fast weiße Pulver, bis alle Schwefelsäure entfernt ist. Der getrocknete neue Körper besitzt ein großes Aufsaugungsvermögen für Flüssigkeiten, Farbstoffe und Salzlösungen. Er kann auch als Isoliermasse verwendet werden.

Zur Herstellung kautschukartiger, plastischer Massen, die nach dem Zusatz von Füllmitteln und Farben und nach dem Härten mit Formaldehyd auch als Ebonit- oder Celluloidersatz dienen können, erhitzt man nach **D. R. P. 252 139** 90 kg Holzöl, 0,5—1 kg amorphen Phosphor, 5 kg Ricinusöl, 40 kg Rohphenol und 11 kg grob zerkleinerte, bei 100° getrocknete Hülsenfrüchte.

Nach **D. R. P. 259 840** stellt man harz- oder kautschukartige plastische Stoffe her durch Erhitzen von 1 kg chinesischem Holzöl, 1 kg o-Toluidin und einer Lösung von 60—100 g Chlorzink in derselben Wassermenge auf 2—300°. Die kautschukähnliche Masse wird während oder nach dem Erhitzen durch Zusatz von Formaldehyd gehärtet.

56. Ricinus- und andere fette Öle, Polymerisation ohne Schwefel.

Zur Herstellung eines als Kautschukersatz geeigneten Stoffes kocht man Ölsäure, Öle oder andere ungesättigte Fettsäuren mit Wasser, Aluminiumsulfat und Natronlauge (frisch gefälltes $Al_2(OH)_6$) ungefähr $^3/_4$ Stunden. Das Aluminiumsulfat verhindert die Bildung von Seife. Der Gummiersatz soll eine fast augenblicklich trocknende klare Benzollösung liefern; die mit ihr imprägnierten Stoffe laufen nicht ein und werden nicht klebrig. Das in Chloroform, Benzin, Xylol, Schwefelkohlenstoff, Fetten, ätherischen und Mineralölen, sowie in Carbolineum lösliche, zu 50% und mehr mit Kautschuk mischbare Produkt dient überdies als Rostschutzmittel oder zusammen mit Asbest zur Herstellung einer Dichtungsmasse. **(D. R. P. 190 817.)**

Zur Herstellung eines Kautschukersatzstoffes erwärmt man Sojabohnenöl, evtl. zusammen mit einem anderen Öl mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,14—1,40 auf 75—100° und behandelt die Masse bei derselben Temperatur mit Alkali unter Druck nach. Die Alkalinachbehandlung der schaumigen Masse wird mit 5proz. Ammoniakwasser bis zur Beseitigung der schmierigen Nebenprodukte betrieben, worauf man mit verdünnter Säure neutralisiert, kalt wäscht, auspreßt und in der Wärme trocknet. Nach einer Ausführungsform des Verfahrens erhitzt man das Produkt noch im Gemisch mit Schwefel auf höhere Temperatur. Hartgummiähnliche Massen erhält man aus dem Salpetersäureprodukt durch Erhitzen mit Schwefel. **(D. R. P. 228 887.)**

Kautschukähnliche Produkte werden ferner nach **D. R. P. 252 705** erhalten durch etwa 30stündige Behandlung von 300 g Ricinus- oder einem ähnlichen Öl bei 140—180° mit einem

Luftstrom, worauf man je 100 g 40proz. Formaldehyd und 50proz. Schwefelsäure zusetzt und auf etwa 80—90° erwärmt. Nach Aufhören des Schäumens wird die kautschukähnliche Masse zerkleinert und zur Entfernung der Säure und des Formaldehyds mit Wasser gewaschen. Nach **Zusatz 253 518** kann man den Formaldehyd durch andere Aldehyde oder durch Kohlenhydrate (Stärke, Zucker, Lävulose) ersetzen und erzielt so in langsamer verlaufender Reaktion, je nach den Bedingungen, sehr elastische, oder zähe und klebrige, oder feste Produkte, die zur Herstellung von Linoleum, Kunstleder, Dichtungs- und Isoliermaterial dienen können. Man erhitzt beispielsweise 100 Tl. oxydiertes Ricinusöl, 40 Tl. Weizenstärke und 50 Tl. Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,31 auf dem Wasserbade bis zur Gewinnung des gewünschten Produktes. Zur Entfernung der Schwefelsäure knetet man die Masse nachträglich mit Wasser durch.

Zur Herstellung kautschukähnlicher Produkte erhitzt man nach **D. R. P. 253 519** 100 Tl. Ricinusöl, das man vorher 12 Stunden bei 150—200° mit Luft behandelt hat, mit 15 Tl. Formaldehyd, 5 Tl. konzentrierter Salzsäure und 30 Tl. Casein auf etwa 95° bis zur Gewinnung eines zähen, elastischen Körpers, der mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wird. Nach **D. R. P. 253 517** wird die Elastizität dieses Produktes erhöht, wenn man dem oxydierten Öl neben den übrigen Bestandteilen auch noch Phenole zusetzt, deren Menge jedoch jene des oxydierten Öles nicht übersteigen darf. Man erhitzt beispielsweise 50 kg oxydiertes Ricinusöl, 4 kg Naphthol, 20 kg Formaldehyd und $2^1/_2$ kg Salzsäure und setzt je nach dem Verwendungszweck Kork oder Holzmehl, Cellulose, Ton usw. zu. Durch diese Abänderung wird die Elastizität der nach dem Hauptpatent erhaltenen Reaktionsprodukte wesentlich erhöht, so daß sie bei gleichzeitiger Verarbeitung von Kork-, Holz-, Cellulose-, Ton-, Erdfarbpulver, Kieselgur oder anderen Füllstoffen für Zwecke der Linoleum-, Kunstleder-, Dichtungs- und Isoliermaterialienfabrikation dienen können.

Zur Gewinnung fester, kautschukähnlicher Produkte und zäher, gut klebender, firnisartiger Massen erhitzt man 1 kg Leinöl oder Ricinusöl nach **D. R. P. 258 900** mit 1 g Zink so lange, bis bei etwa 300° die regelmäßige Gasentwicklung aufgehört hat und verarbeitet das erhaltene dicke, gelblichgrüne Öl mit Harz und anderen Stoffen unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft zu dem Kautschukersatzprodukt bzw. verwendet den erhaltenen Firnis oder das Dicköl für sich.

Zur Gewinnung eines kautschukartigen Stoffes aus Ölen oder Fetten der Karitiarten und der Butterbaumnüsse behandelt man den Fettkörper längere Zeit bei geeigneter Temperatur mit einer starken Säure, trennt den abgesetzten koagulierten Milchsaft von dem überstehenden Öl und befreit die kautschukartige Substanz durch Waschen mit heißem Wasser und evtl. mit einem Fettlösungsmittel von den eingeschlossenen Öl- und Fettresten. Man gewinnt so aus dieser Bassiaart, die überdies ein dauerhaftes und nutzbares Holz, in manchen Arten auch rosinengleich schmeckende, wohlriechende Blüten und eßbare Früchte liefert, ein für die Seifenfabrikation sehr geeignetes Fett (vgl. Sheabutter, vegetabilischer Talk von Bassia Parkii) und eine guttaperchaartige Kautschukmasse. **(D. R. P. 191 736.)**

Zur Herstellung eines gummiartigen Körpers aus dem sog. Javaoliven- oder Sterculiaceenöl erhitzt man es und kühlt, da äußere Kühlung Überhitzung und damit Selbstentzündung des Öles nicht verhindern kann, durch direkte Zugabe von Wasser, die man unter Rühren des Öles mit seiner Brause derart zufließen läßt, daß das Wasser völlig verdampft, aber doch genügend ausreichend kühlt. Eine Spaltung des Öles in Fettsäure und Glycerin wurde nicht beobachtet. **(D. R. P. 211 043.)**

57. Elastische Luftschlauch- und Stopfenfüllmassen.

Siehe auch einzelne Vorschriften der vorstehenden Kapitel, ferner **Gummiztg. 27, 1054.**

Zur Herstellung von Füllmassen für Luftkissen und Pneumatiks verknetet man nach **F. P. 448 581** eine Mischung von 3 Tl. Harz in 70 Tl. Kotonöl mit 6 Tl. Chlorschwefel, gelöst in 6 Tl. Benzol, 2 Tl. Magnesia und 3 Tl. Kapokfaser, worauf schließlich noch eine Lösung von 5 Tl. Chlorschwefel in 5 Tl. Benzol zugefügt wird. Die flüssige Masse, deren spez. Gewicht durch den Zusatz des Fasermaterials herabgesetzt wird, kommt in die Kammern und erstarrt in ihnen.

Eine Radreifenfüllmasse, die als Ersatz für Luftschläuche dienen soll, besteht nach **E. P. 140 781/1920** aus Sojaöl, Magnesiumoxyd, Venezianerrot und Schwefelchlorid.

Nach **F. P. 415 829** härtet man eine Fahrrad-Luftschlauchfüllmasse, die man durch Pressen eines bei 70° geschmolzenen Gemenges von Glycerin, Zinkoxyd und Gelatine erhalten hat, mit Hydrochinon oder Tannin.

Nach **F. P. 427 224** gewinnt man eine zur Füllung von Fahrradluftschläuchen geeignete Masse durch Erhitzen von arabischem Gummi und Kohle, Talk oder Kaolin unter Zusatz von etwas Salicylsäure in destilliertem Wasser im Autoklaven.

Zur Herstellung einer bleibend plastischen Masse, die sich als elastisches Füllmaterial für Radreifen, Kissen u. dgl. eignet, werden nach **D. R. P. 214 899** 1 Tl. japanischer Leim, 2—6 Tl. Glycerin, 2—3% Salicylsäure und 1—2% Tannin warm gelöst. Kurz vor dem Gebrauch setzt man dieser 70—80° warmen Grundmasse 2—12% Lysoform zu. Nach **Zusatz D. R. P. 216 107** wird noch Hexamethylentetramin zugefügt, wobei sich ein Teil der Salicylsäure mit dem Ammoniak des Hexamethylentetramins verbindet und Formaldehyd frei wird, der in dem Maße als er sich entwickelt zur Wirkung gelangt. Die abnehmende Elastizität wird so erneuert und die

Schmelzbarkeit der Masse konstant erhalten. Nach dem weiteren Zusatzpatent **D. R. P. 225 277** ersetzt man die pflanzlichen Kolloidstoffe vorteilhaft durch solche tierischer Herkunft, wenn die Radreifen oder sonstigen mit der Masse zu füllenden Gegenstände stark beansprucht werden.

Zur Herstellung einer plastischen Masse erhitzt man nach **D. R. P. 216 605** 100 g in 100 ccm Wasser gequellten und aufgekochten Leim mit 50 g Leinöl, 6 g Holzteer und 10 g Alkohol bis zur gewünschten Konzentration, worauf man in Formen gießt. Die an ihrer Oberfläche allmählich erhärtende Masse eignet sich besonders zur Füllung von Luftschläuchen.

In ähnlicher Weise erhält man eine elastische Füllmasse für Fahrzeugbereifung nach **D. R. P. 236 728** durch Versetzen einer Leim- oder Gelatinelösung mit Boraxlösung und Hinzufügen einer Mischung von gekochtem Leinöl, Fischtran und Bleiweiß. Um die Masse zu härten, wird heiße Alaunlösung zugesetzt. Eine analoge Masse aus Leim, Glycerin, Kaliumbichromat und Wasser war als „Elastigen" im Handel. **(R. Woy, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1910, 4.)**

Die Füllung der Fahrrad- oder Automobilschläuche mit Buchdruckwalzenmasse wurde schon in **D. R. P. 27 929** vorgeschlagen.

Nach **D. R. P. 255 708** erhält man ein Gummiersatzprodukt in folgender Weise: Man weicht 226 g Baumwolle längere Zeit in Buttersäure ein und bringt sie nach dem Herausnehmen aus der Säure in eine Lösung von 0,68 kg Elemigummi in 73,6 l Öl, erwärmt gelinde und setzt etwa 4 l einer Lösung von Schwefelchlorür in Paraffinöl zu. Nach 8—12 Stunden ist die Cellulose gelöst, man neutralisiert die entstandenen Säuren mit 10,87 kg Calcium- bzw. Magnesiumcarbonat, verrührt mit dem Rest der Schwefelchlorürlösung (etwa 8 l) und erhält so eine homogene Masse, die zweckmäßig zum Füllen von Fahrradreifen oder Golfbällen dient.

Zur Verbilligung von Gummistöpseln füllt man den Hohlraum der aus Paragummistücken bestehenden Stöpsel mit verschiedenen Massen aus, die sich natürlich durch Elastizität, Unveränderlichkeit und Billigkeit auszeichnen müssen. Nach **Techn. Rundsch. 1912, 53** kann man eine solche Füllmasse von besonderer Weichheit durch Lösen von 32 Tl. während 12 Stunden in Wasser gequellter Gelatine in einer kochenden Mischung von 56 Tl. Glycerin und 12 Tl. Zucker herstellen. Die Masse wird natürlich in dem Maße weicher als man den Glyceringehalt erhöht und die Menge der Gelatine herabsetzt. Ähnliche Kunstmassen erhält man aus Korkschrot oder Korkmehl, die man in einer Lösung von Harz in Schwerbenzin mit einer dünnen Firnisschicht überzieht, worauf die Masse mehrere Stunden gepreßt wird und feste, aber elastische Preßkuchen liefert. An Stelle des Firnisses kann man auch eine Kollodiumlösung oder eine Lösung von Kautschuk in Öl verwenden. Zum Schluß taucht man die passend zugeschnittenen Stücke in Kautschuklösung und führt sie in die Gummihülle ein, mit der man sie durch Pressen vereinigt.

Zur Herstellung eines Reifenfüllmittels vermischt man nach **E. P. 12 792/1912** 40% Gelatine, 40% Glycerin, 3% venezianischen Terpentin, 5% Korkmehl und 12% Kaliumbichromat.

Über Fabrikation dieser Pneumatikfüllmassen aus Gelatine, Campher, Schwefel und Härtungsmitteln (Formaldehyd, Chromverbindungen, Gerbsäure) siehe **Gummiztg. 1913, 1054.**

Als Füllmaterial für Kissen, Schläuche u. dgl. eignet sich nach **F. P. 454 711** ein warm verknetetes Gemenge von 50% Guttapercha, 30% Fett oder Paraffin, 10% Kautschuk und 10% Harz. Die Masse ist auch als Hufkitt und Fußbodenbekleidungsmaterial verwendbar.

Hartkautschuk.

58. Herstellung, Verarbeitung, armierter Hartkautschuk.

Regler, A., Hartgummi und Hartgummiersatz. Berlin 1914.

Über die Geschichte der Fabrikation von Hartgummi siehe **Gummiztg. 29, 907.**

Versetzt man Kautschuk mit Schwefel in der Menge von 2—5%, so erhält man nach dem Vulkanisieren den Weichkautschuk, 12—15% Schwefel ergeben jedoch schon ein lederhartes Produkt, während 35% zur Bildung des Ebonits, des Hartkautschuks führen. Das zunächst in kaltem Zustande brotteigartige Gemenge erhält seine Härte dann durch 4—7stündiges Erhitzen auf 120—150°. Durch verschiedene Zusätze gelingt es, den so erhaltenen Hartkautschuk, der schon bei 50° anfängt biegsam zu werden, weiter zu festigen, so daß er auch bei fast 100° noch seine Form behält (Eisengummi). Ferner sind unter dem Namen Isolast, Lapisan usw. Produkte im Handel, die durch geeignete Zusätze zur Hartgummimasse Feuersicherheit erlangt haben und ferner Produkte, die widerstandsfähig sind gegen Chlorgas und Chemikalien.

Zur Herstellung von Hartgummi verfährt man im allgemeinen in der Weise, daß man gebleichten Kautschuk unter Zusatz von Gips, Kreide oder anderen Farbstoffen und zur Erhöhung der Härte unter Zusatz von Schellack, mit bis zu 75% Schwefel oder Schwefelmetall erhitzt, die Masse in warmem Zustande in Formen preßt und kalt mechanisch bearbeitet. Bei den hohen Kautschukpreisen wird Ebonit übrigens nur noch für Spezialzwecke hergestellt, da man in den Celluloid-, Cellon-, Bakelit-, Resinitpräparaten wohlfeilere Ersatzprodukte besitzt. Wesentlich

ist bei der Ebonitherstellung stets die Art und Reinheit des Kautschuks, nur wenn man von guter, mit Chlorwasser gebleichter Rohware ausgeht, wird ein gutes Produkt erhalten.

Über Gewinnung von Hartgummistaub aus Abfällen und über seine Verwertung als Füllmittel für Hartgummiwaren siehe **Gummiztg. 26, 1306.** Das Material, das in der besten Qualität durch Mahlen von Hartgummiabfällen, in der zweiten Qualität aus Weichgummiabfällen hergestellt wird, die nicht zu viel Faktis und Füllstoffe enthalten, wird in genügend feinem Zustande gesiebt, durch Magnete vom Eisen befreit, zur Entfernung von Verunreinigungen ventiliert, schließlich gewaschen und bei Herstellung der zweiten Qualität mit etwa 50% Schwefel vermahlen, worauf man das Mahlgut unter Druck vulkanisiert, das Vulkanisationsprodukt abermals mahlt, nochmals erhitzt, schlemmt und trocknet.

Hartgummigegenstände haben die Neigung, sich besonders im direkten Sonnenlichte zu verfärben, und man reibt sie dann nach **Gummiztg. 26, 1150,** um sie wieder aufzufrischen, mit einem mit Schwefelkohlenstoff befeuchteten Lappen ein, wäscht mit kaltem Wasser nach, trocknet bei mäßiger Wärme und stellt die Politur durch Abreiben des Gegenstandes mit einem wollenen Lappen und etwas Wienerkalk wieder her. Vgl. **ebd. 1915, 1040.**

Zum Polieren von Hartgummiwaren eignet sich nach **Techn. Rundsch. 1913, 207** am besten ein breiartiges Gemenge von Bimsstein und Wasser. Nach dem Vorschleifen wird mit Pulverpaste und Leinöl und schließlich mit englischem Trippel nachpoliert. Der Vorgang ist in **Gummiztg. 26, 1671** genau beschrieben.

Zur Wiederherstellung grau gewordener, Hartgummi- und Hartgummiersatzwaren bepinselt man sie mit einer Lösung von Nigrosin oder einem anderen Teerfarbstoff in Spiritus und poliert die Gegenstände mit Schellackpolitur nach bis sie wieder das ursprüngliche schwarze Aussehen zeigen. **(Gummiztg. 33, 84.)**

Nach **D. R. P. 74 491** erhält man beständige metallische Glanzfärbungen auf Hartgummiwaren durch Verkneten des Kautschukteiges mit Aluminium in rein metallischem Zustande oder in Form einer Legierung mit Cadmium, Nickel und Zinn. Das Einwalzen dieser gemahlenen Metalle in die Gummimasse hat außerdem den Vorteil, daß die Vulkanisierung des Materiales sich wegen seiner größeren Wärmeleitungsfähigkeit rascher vollzieht.

Nach **D. R. P. 17 785** bedeckt man zur Herstellung von Schreibtafeln Hartgummiplatten mit einem gut vermahlenen Brei von gebranntem Magnesit, dem man $^1/_3$ Vol.-Tl. Quarz oder Marmor und Chlormagnesiumlösung oder Salzsäure zusetzt; dann preßt man das Ganze unter einem Druck von etwa 300 Atm., hüllt die ausgehobenen Tafeln in Gummileinwand, beschwert sie, bedeckt sie nach einigen Tagen abermals mit obigem Brei, reibt die überschüssige Masse mit Leinen glatt ab und läßt schließlich die Tafeln in Gummileinwand gehüllt und in Stößen gepackt langsam erhärten. Vgl. **Zusatz D. R. P. 26 696** (geringe Modifikation des Verfahrens).

Über Hartgummikompositionen für zahntechnische Zwecke wird in **Gummiztg. 1913, 860** berichtet.

Um Hartgummi durch Vulkanisation fest mit einer Papier-, Gewebe- oder Lederunterlage zu verbinden, bringt man nach **M. Traun** die Hartgummirohmischung durch Pressung mit der Unterlage in Verbindung und erhitzt das Ganze im Vulkanisierapparat. **(Industrieblätter 1879, 367.)**

Zur Herstellung von armiertem Hartgummi tränkt man ein Gewebe zuerst mit einer Lösung von vulkanisiertem Asphalt, bestäubt es nach völligem Verdunsten des Lösungsmittels mit Talkum oder gemahlenem Quarzit, bringt dann den Gummi auf und vulkanisiert das Ganze. **(D. R. P. 266 342.)**

Zur fugenlosen Abdichtung von Hartgummirahmen für Filterpressen verarbeitet man z. B. 60 Tl. Guttapercha, 20 Tl. Kautschuk, 10 Tl. Öl und 10 Tl. Harz, jedenfalls solche Mengen, daß eine bei gewöhnlicher Temperatur feste Masse entsteht, die als verbindende Zwischenlage dient, und beim Erwärmen erweicht, wodurch die Dichtungen auswechselbar werden. **(D. R. P. Anm. V. 8678, Kl. 12 d.)**

59. Kautschukhaltige, hartkautschukartige Stoffe.

Über Hartgummiersatzstoffe siehe **Ind. Rubb. World. 52, 483.**

Durch Behandlung von natürlichem oder künstlichem Kautschuk mit freiem Chlor erhielt **J. Ostromysslenski** Stoffe die oft in verstärktem Maße die Eigenschaften des Ebonits zeigten. Das Einwirkungsprodukt von Chlor auf synthetischen Erythrenkautschuk ist nicht nur beständig gegen Alkalien oder hohe Temperaturen, sondern wird auch durch siedende rauchende Salzsäure, Chromsäure oder durch konzentrierte Schwefelsäure nicht verändert. Es ist ebenso wie Hartkautschuk mechanisch bearbeitbar, besitzt jedoch eine höhere elektrische Isolierfähigkeit, die jener des Glases und Bakelits nahe kommt. Man kann die meist schwarzen Produkte unter besonderen Arbeitsbedingungen auch farblos oder durchscheinend erhalten. Auch Kautschukchlorid oder -bromid gibt unter Luftabschluß in einem eisernen Gefäß auf Vulkanisiertemperatur erhitzt eine ebonitähnliche jedoch stets poröse Masse, während das über das Mono- oder Dichloräthan oder über Calciumcarbid gewonnene Kauprenchlorid bei der Behandlung mit sehr wenig Naphthalin oder Kupferoleat eine dichte ebonitartige Substanz liefert. Verarbeitet man das Kauprenchlorid mit Kampfer, Paraffinwachs oder Hexachloräthan, so erhält man eine celluloid-

ähnliches Produkt, mit Ölen (Paraffinöl), Chloräthanestern oder mit überschüssigem Naphthalin resultiert ein Stoff mit allen Eigenschaften der natürlichen Guttapercha. (Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 46.**)

Eine Masse, die sich zur Herstellung von Stock- und Regenschirmgriffen, Flinten- und Pistolenkolben usw. eignet, erhielt schon **Goodyear, Hannov. Mitt. 1855, 294,** durch Vulkanisieren eines geformten Gemenges von 500 g Kautschuk mit je 500 g Magnesia, Steinkohlenteer und Goldschwefel und 250 g Schwefel bei 120—140°.

Nach **D. R. P. 10 450** soll ein sehr dauerhaftes, ebonitartiges Produkt resultieren, wenn man ein Gemisch gleicher Teil von Campher, Kautschuk und Schwefel auf 127—160° erhitzt.

Nach **E. P. 1077/1883** erwärmt man zur Herstellung eines Ebonitersatzes Guttapercha mit gleichen Teilen gepulverter Steinkohle.

Über Herstellung von Hartgummiwaren aus Kautschuk und Guttapercha mit Campher, Kauri, entöltem und gemahlenem Senfsamen oder Mohnsamen und Schwefel (1 kg S für 0,25 kg Campher und 0,75 kg Kauri), ebenso über die Herstellung von Weichgummiwaren aus demselben Gemenge unter Herabminderung der Schwefelmenge siehe **D. R. P. 24 870.** Die Vulkanisation dieser Massen vollzieht sich in geringerer Zeit aber bei höherer Temperatur als jene aus gewöhnlichen Kautschuk-Schwefel-Mischungen; man steigert zweckmäßig die Temperatur mit zunehmendem Campher- und Kaurigehalt bis zu 160°.

Ein Ebonitersatz wird nach **D. R. P. 50 006** hergestellt durch Vulkanisieren eines Gemenges von 10 Tl. rohem Kautschuk, 5 Tl. Schwefel, 10 Tl. Bimsstein, 2 Tl. Öl und 0,5 Tl. Bienenwachs während 10—14 Stunden bei 4—5 Atm. Druck. Die Masse soll sich besonders zur Anfertigung elastischer und säurebeständiger Gefäße für Akkumulatoren eignen.

Nach **D. R. P. 216 227** gewinnt man alkali- und chlorbeständigen Ebonit durch Vulkanisieren eines Gemenges von Kautschuk und soviel Schwefel, daß die Verbindung $C_{10}H_{16}S_2$ entsteht. Diese Verbindung hat keine Doppelbindungen und der mit ihr als Grundlage hergestellte Ebonit ist widerstandsfähiger gegen Chlor, da keine Addition des Halogens mehr stattfinden kann. Unter Zusatz von 5—15% Graphit übervulkanisiert man wesentlich länger als 12 Stunden, beim Aufvulkanisieren der Masse auf Eisen sogar bis zu 24 Stunden bei der üblichen Temperatur.

Nach **E. P. 18 269/1908** setzt man der Kautschuk-Ebonitmasse außer Graphit noch Glimmer zu.

Nach **D. R. P. 259 787** stellt man einen Hartgummiersatz wie folgt her: Man verkocht ein Gemenge von 75% Weichgummi und je 12,5% Leim- und Abfallöl bis zur Zähflüssigkeit während etwa $1^1/_2$ Stunden. (I.) Man vulkanisiert ferner 40% Ledermehl, 25% Schiefer- und 15% Kokspulver, je 7% Ruß und Schwefel, je 3% Leim und Abfallöl etwa 5 Stunden (II.) und vulkanisiert schließlich eine Mischung von 60% des Bindemittels I, 7% der Masse II, je 7% Mineralkautschuk und Guayule, je 1% Wachs, Balata und Balataregenerat, je 4% Lein- und Abfallöl, 2% Harz und 6% Schwefel zur schließlichen Gewinnung des Ebonitersatzproduktes während 1 Stunde unter 3,5 Atm. Druck und beläßt weiter 7 Stunden unter diesem Druck.

Mit Gewebeteilen durchsetzter Altgummi wird nach **Gummiztg. 1916, 825** in der Weise zu hartgummiartigen Material verarbeitet, daß man das gemahlene Altmaterial mit $1^1/_2$—2 Tl. Kupferoxydylammoniak versetzt, die so erhaltene Masse in der üblichen Weise entschwefelt und mit Dampf behandelt. Schließlich wird gut gewaschen, um das überschüssige Lösungsmittel für die Cellulose zu entfernen.

Zur Herstellung einer auf Flußsäurebehälter zu verarbeitenden Hartgummimischung setzt man ihr in unvulkanisiertem Zustande Paraffin zu und vulkanisiert sodann. Bei einer Zusatzmenge von 15% Paraffin und 145—150° Vulkanisationstemperaturen erhält man ein Material von hoher mechanischer Festigkeit, chemischer Unangreifbarkeit und Beständigkeit gegen Fluorwasserstoffdiffusion. (**D. R. P. 282 128.**)

Ersatzmittel für Hartkautschuk erhält man durch Mischen, hohes Erhitzen, Formen und Pressen eines bei 132—135° vermahlenen Kautschuk-Schwefelgemisches mit Stearinpech, Schellack, Ruß, Gelatine und Torf. (**E. P. 164 392.**)

Zur Gewinnung eines Hartgummiersatzes wärmt man ein kaltes Gemisch von Asbestmehl, Frankfurter Schwarz, Bleiglätte, Schwefel, Kautschukstaub, gefällter Kieselsäure, Carbolsäure und Formaldehyd schwach an, mischt dann weich gewalztes Altgummiregenerat zu, walzt die Masse dünn aus, formt, preßt und vulkanisiert sie. (**D. R. P. 331 943.**)

60. Hartkautschukersatz ohne Kautschuk.

In der Elektrotechnik ist während des Krieges als Ersatz für Hartkautschuk vielfach imprägniertes oder hydraulich gepreßtes und mit anderen Stoffen oder Bindemitteln vermischtes Papier oder Cellon verwendet worden, das wie Ebonit einen guten Isolierstoff selbst für hochgespannte Ströme darstellt. (**A. Herzog, Umschau 1917, 214.**)

Über Cellon als Ersatz für Hartgummi siehe **Plohn** in **Celluloidind.,** Beilage zur **Gummiztg. 16, 85.**

Eine säurebeständige Behälterauskleidungsmasse erhält man dadurch, daß man Asbestpappen mit einer Wasserglaslösung vom spez. Gewicht 1,1 tränkt, sie dann solange durch

Walzen schickt bis sie nur noch feucht sind und in diesem geschmeidigen Zustand auf einem Wickelapparat mittels Wasserglaslösung vom spez. Gewicht 1,26 aufeinanderklebt. Die aus diesem Material hergestellten Pasten werden 6—12 Stunden vorgetrocknet, dann in 2—3 Stunden bei 125° völlig zur Trockne gebracht und auf die Dauer von 2—8 Stunden in ein 200° heißes Bad aus geschmolzenem Harz, Wachs und Paraffin gebracht. Nach Entfernung des Überschusses dieser Massen in einem erhitzten Raum läßt sich das Material wie Horn, Holz oder Hartgummi bearbeiten und dient dann zur Herstellung von Akkumulatorkästen. (**D. R. P. 105 104.**)

Die Herstellung eines Ebonitersatzes aus Stärke, Salzlösungen, Glycerin, Leim, Honig oder Zucker ist in **D. R. P. 7860** beschrieben.

Zur Herstellung hartgummiähnlicher Stoffe werden die Rückstände der Stärke- und Zuckerfabrikation nach **D. R. P. 112 301** mit stark alkalischen Harzseifenlösungen behandelt, denen Catechu zugesetzt ist. Die Produkte werden mit Alaun u. dgl. ausgefällt.

Ein anderer Ebonitersatz wird nach **A. P. 358 082** aus einem Gemenge von Elfenbeinabfall, Stärke, Tannin, Alaun, Schellacklösung oder der Lösung eines anderen Gummiharzes in Natronlauge erhalten.

Zur Herstellung eines Hartgummiersatzes wird ein aus Sägespänen und Chromleim hergestellter geformter Gegenstand nach **D. R. P. 82 324** zwischen Holz- und Metallkörpern, die seiner Form entsprechen, befestigt, so lange in heißes Öl, heißen Teer oder Firnis getaucht, bis das Wasser verdampft ist; dann härtet man den Gegenstand durch Erhitzen auf 200—300°.

Ein hartes für Isolierzwecke geeignetes Guttaperchaersatzmaterial gewinnt man durch Erhitzen von Leinöl mit Zinkchlorid nach **E. P. 9580/1885.**

Über Herstellung einer ebonitartigen Masse durch Imprägnierung zerkleinerter Faserstoffe mit einem verschmolzenen Gemenge von 63% Teer (der vorher auf 140° erhitzt worden war), 16,5% Kolophonium, 8% gelöschtem Kalk, 5,5% Asbestmehl, 2,5% Kaolin und 4,5% Infusorienerde siehe **D. R. P. 119 759.** Man mischt diese Materialien bei allmählich auf 140° ansteigender Temperatur und verrührt dann die Faserstoffe in die Masse, worauf man möglichst heiß verknetet, unter hohem Druck in Metallformen preßt und den Kunststoff nach dem Erkalten wie Hartgummi bearbeitet.

Zur Herstellung einer ebonitartigen Masse erhitzt man nach **D. R. P. 168 048** eine Mischung von Stearinteer, Ceresin oder Ozokerit mit Pikrinsäure unter Zusatz von Füllmitteln, walzt und unterwirft die Platten einer nochmaligen Erhitzung. Ein geeignetes Mengenverhältnis ist z. B. 80—90% Stearinteer und 10—20% Ceresin oder Ozokerit, die unter 110° mit 2—4% Pikrinsäure versetzt werden, worauf man auf etwa 125° erhitzt, bis eine elastische zähe Masse entsteht, die genügende Elastizität besitzt, um plötzlichen Temperaturänderungen zu widerstehen.

Nach **D. R. P. 219 305** wird eine hartgummiähnliche Masse hergestellt durch Erhitzen von 40 Tl. Holzpech, 18 Tl. Schellack, 10 Tl. Kienruß, 30 Tl. Ocker und 2 Tl. Wachs auf 130°. Dann preßt man in Formen und erwärmt nochmals möglichst hoch, aber nicht bis zur Verflüssigung der Masse, also annähernd auf 80°, hält die Temperatur 1 Stunde und läßt die Masse im Ofen abkühlen. Das Holzpech bewirkt die Geschmeidigkeit und Biegsamkeit des Produktes, ebenso wie die nochmalige Erhitzung seine Härte vergrößert. Andere Pechsorten, verdickte, trocknende Öle oder erhitztes chinesisches Holzöl führen zu bröckligen, gegen Temperaturänderungen sehr empfindlichen Massen.

Zur Herstellung einer Hartgummiersatzmasse behandelt man ein Gemisch der Destillationsrückstände von Naphthol und Naphthylamin (im Verhältnis 1 : 1) mit Wasserdampf, extrahiert das Produkt mit heißem Wasser und verarbeitet das erhaltene Gemenge evtl. unter Zusatz von 25% Resorcin. (**D. R. P. Anm. B. 66 630, Kl. 39 b.**)

Eine andere Masse wird nach **A. P. 1 025 268** hergestellt durch Erhitzen und Verkneten von 45 Tl. Asbestpulver mit 55 Tl. eines Gemenges von Kohlenteerpech und Anthracenöl. Die Masse, die als Ebonitersatz gedacht ist, zeigt neben hartem, festem Gefüge hohes elektrisches Isoliervermögen.

Eine Kunstmasse, die durch Zusatz von Schwefel ein ebonitähnliches Aussehen erlangt, billig herstellbar und sehr widerstandsfähig ist, wird nach **Dän. P. 10 952/07** aus Casein durch Neutralisation mit Calciumcarbonat, -hydroxyd oder -phosphat erhalten. Die auf dem Wasserbade eingedampfte gummiähnliche Masse wird warm, evtl. unter Zusatz von Farbstoff geknetet und 24 Stunden lang mit Formaldehyd behandelt.

Über Herstellung eines Ebonitersatzes aus Casein, das man mit Formaldehyd härtet und mit Füllstoffen vermischt, siehe **D. R. P. 191 125.** S. a. das Kap. „Galalith" in **Bd. II [527].**

Zur Herstellung einer hartgummiähnlichen Masse löst man nach **D. R. P. 84 065** verschiedene Kopalsorten für sich in ätherischen Lösungsmitteln auf, gießt die Lösungen zusammen, dampft ein, trocknet, vermahlt den Rückstand mit Pflanzenfasern und preßt in Formen. Die Masse, die sich leicht bearbeiten läßt und besonders zur Herstellung von biegsamen Pfeifenspitzen dienen soll, läßt sich leicht biegen. Nach **Zusatz D. R. P. 87 673** werden die gemahlenen Kopalsorten vor ihrer Lösung in Äther in scharf getrocknetem Zustande zunächst mit Alkohol behandelt, worauf man die Rückstände nach Vertreibung des Alkohols wie oben löst. Der Stoff wird säurefest, wenn man einen Teil der Pflanzenfasern durch Asbest ersetzt.

Über Herstellung einer ebonitähnlichen Masse aus Asbestfasern, Harzen, Asphalt, Kaolin und Schwefel siehe **D. R. P. 109 499.**

Zur Gewinnung eines Hartgummiersatzes verschmilzt man nach **D. R. P. 186 280** gepulvertes Magnesiumsilicat mit Harzen bei etwa 200—300°.

Nach **D. R. P. 332 629** formt oder walzt man zur Erzeugung ebonitartiger nagel-, schleif- und polierbarer Platten ein erhitztes Gemisch von vulkanischem Aschensand mit Bitumen.

Nach **Seifens.-Ztg. 1912, 579** wird Ebonit in neuerer Zeit in steigendem Maße durch Bakelit **[98]** ersetzt, da dieses Kunstprodukt nicht, wie der Ebonit, Schwefel ausscheidet, gegen Ozon widerstandsfähig ist und viele andere Vorzüge besitzt. Gepreßtes, mit Bakelit imprägniertes Papier wird daher vielfach für Bestandteile elektrostatischer Maschinen und Bakelit selbst zur Imprägnierung elektrischer Pole verwendet.

Über die günstigen elektrischen Eigenschaften des Faturans, eines aus Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten hergestellten Hartgummiersatzes siehe **Gummiztg. 30, 739.**

Eine tiefschwarze, glänzende, hartgummiähnliche Masse, die durch Erhitzen auf 150° noch härter wird, erhält man durch Heißkondensation von Phenol mit Furfurol. **(D. R. P. 305 624.)**

Harze, Lacke, Anstriche.

Pflanzensekrete, Gewinnung, Verarbeitung.

Allgemeiner Teil.

61. Literatur. Definition, Konstitution der Harze.

Wiesner, J., Die Rohstoffe des Pflanzenreiches. 1900. — Schweizer, V., Die Destillation der Harze. Wien und Leipzig 1905. — Hofmann, Fabrikation der Harzprodukte u. a. — Bottler, O., Harze und Harzindustrie. Hannover 1908. — Mayer, H., Das Harz der Nadelhölzer, seine Entstehung, Verteilung, Bedeutung und Gewinnung. Berlin 1894. — Andés, L. E., Die Harzprodukte. Wien und Leipzig 1905. — Künkler, A., Die Harzindustrie. Mannheim 1897 (Heft I), Heidelberg-Rohrbach 1905 (Heft II). — Thenius, G., Die Harze und ihre Produkte. Wien und Leipzig 1895. — Braun, K., Fette, Öle, Harze, Lacke usw. Sammlung Göschen. Wolff, H., Die Harze, Kunstharze, Firnisse und Lacke. Leipzig und Berlin 1921. — Ferner die Handbücher von Schmidt, Dieterich u. a., namentlich aber das Werk von Tschirch, A., Die Harze und die Harzbehälter mit Einschluß der Milchsäfte. Leipzig 1906.

Der Begriff „Harz" umfaßt eine große Anzahl vegetabilischer Körper, die sich durch ihre Eigenschaften wie Unlöslichkeit in Wasser, Erweichen beim Erwärmen, leichte Schmelzbarkeit zu einer klebrigen Flüssigkeit, Widerstandskraft gegen chemische Agentien und gegen Fäulnis, Brennen mit rußender Flamme usf. auszeichnen. Mit „Terpentin" und „Balsam" bezeichnet der Sprachgebrauch Zwischenprodukte der Harzbildung; es sind helle bis dunkler gefärbte, dickflüssige, angenehm riechende Lösungen von Harz in Terpenen oder Estern aromatischer Säuren.

Das natürliche Rohharz (Rohterpentin) enthält als verunreinigende Begleitstoffe Gummen, Enzyme, ätherische Öle (Galbanum, asa foetida), aromatische Säuren (Benzoesäure, Zimtsäure), Alkohole, Aldehyde (Perubalsam) und flüssige Ester. Nach Entfernung dieser Begleitstoffe erhält man das sog. „Reinharz". Die gereinigten natürlichen Reinharze gehören keiner einheitlichen festumrissenen Klasse chemisch wohldefinierter Körper an, sondern sind außerordentlich komplizierte Gemische einer Vielzahl chemischer Verbindungen. Die Mehrzahl der Bestandteile des Harzkörpers dürften zur aromatischen Reihe gehören. Das von Beimengungen freie „Reinharz" besteht aus Kohlenstoff-Wasserstoff-Sauerstoffverbindungen; in Ausnahmefällen findet sich darin Stickstoff.

Über die Konstitution der Harzkörper bestehen verschiedene Theorien. Viel Harze machen den Eindruck nichtaromatischer, isocyclischer Verbindungen. Andrerseits entstehen beim Nitrieren aromatischer Verbindungen die sog. Harzschmieren, die auf die Bildung der natürlichen Harze durch Polymerisation aromatischer Stoffe hinweisen. So erhielt **Kronstein** aus aromatischen Estern Kondensationsprodukte mit typischem Harzcharakter; auch die durch Kondensation von Phenolen mit Aldehyden erhaltenen „Aldehydharze" scheinen diese Theorie zu bestätigen. Besonders aufklärend wirkten über die Konstitutionsfrage der Harze die langjährigen Arbeiten **Tschirchs.** Der Forscher erhielt bei der trockenen Destillation amerikanischen Kolophoniums als Kondensate Reten, Terpen und Naphthalin. Auf Grund zahlreicher Versuche kam **Tschirch** zu der heute allgemein eingeführten Theorie, daß als Grundsubstanz der Coniferenharze das Reten (8-Methyl-5-isopropylphenanthren) anzusehen ist. Theoretisch lassen sich nach dieser Ansicht die Coniferenharze, besonders ihr Hauptbestandteil, die Abietinsäure, von einem hydrierten Reten ableiten; außerdem scheinen noch gewisse Beziehungen zu den Cholesterinen zu bestehen.

Nach den neuesten Untersuchungen von **Tschirch, Harries** und **Nagel** besteht das Schelllackmolekül aus lactidartig verketteten Oxysäuren und das Schellackharz von der wahrscheinlichen Formel

$$\begin{matrix}OO\\ \vdots\\ O\end{matrix}\!\!>C_{13}H_{16}(OH)\cdot CO\cdot O\cdot C_{15}H_{22}(OH)<\!\!\begin{matrix}OO\\ \vdots\\ O\end{matrix}$$

wäre vergleichbar mit den nach **D. R. P. 305 775** erhaltbaren Milchsäureharzen. **(Ber. 1922, 8833.)**

Kurz zusammengefaßt sind die Harze demnach Gemenge verschiedener Art, die nach Entfernung der natürlichen Beimengungen in reiner Form als amorphe, bei mittleren Temperaturen schmelzende Körper erhalten werden. Sie bestehen chemisch aus Harzsäuren, die mit Basen, Harzseifen geben, ferner aus den Harzestern (Resinen), die sich in Säure und Alkohol spalten lassen und schließlich aus den wenig erforschten Resenen, deren hohe Widerstandsfähigkeit gegen chemische und Temperatureinflüsse zum großen Teil die Verwendbarkeit der Harze als beständige Oberflächenumhüllungsmassen bedingt.

62. Einteilung der Harze.

Die Natur der Harze als absolut und prozentual verschiedene Gemenge der oben genannten Körper erschwert ihre Einteilung. Ältere zum Teil noch in der Technik übliche Differenzierungen erfolgten aus den verschiedensten Gesichtspunkten: nach der Entstehungsart (rezente oder in geschichtlicher Zeit ausgeflossene und fossile Harze wie Bernstein); nach der Konsistenz (Hart-, Weich-, Brenz-, Balsam-, Federharz. **Gmelin 1822**); nach der Löslichkeit im Alkohol und Ätheralkohol (**Giesi 1860, Brandis 1825**); nach der Bildung im Pflanzenkörper (physiologische oder im normalen Wachstumsprozeß gebildete wie Mastix, Sandarak und pathologische infolge Verletzungen entstandene Harze wie Terpentin, Perubalsam); elektronegative, positive und indifferente Harze (**Unverdorben** 1829).

Nach **Wiesner** werden die Harze in 3 Gruppen eingeteilt: 1. gewöhnliche bzw. eigentliche Harze (Fichtenharz, Kolophonium, Benzoeharz, Sansibar-, Manila-, Kauri-, Kopal-, Dammar-, Elemi-, Guajakharz, Mastix, Sandarak, Gummilack, Acaroidharz, Japanlack), 2. Gummiharze (Gummigutt, Ammoniakharz, Asa foetida, Galbanum), 3. fossile Harze (Bernstein). Zu den technisch verwendeten Balsamen gehören Kopaivabalsam, Gurjun-, Mekka-, Peru-, Tolubalsam, Storax und die Terpentine. Die moderne wissenschaftliche Einteilung in chemisch voneinander verschiedene Gruppen nach **Tschirch** unterscheidet: I. Resinotannolharze, II. Resenharze, III. Resinolsäureharze, IV. Resinolharze, V. Aliphatische Harze, VI. Chromoresine (Farbharze), VII. Enzymoresine, VIII. Glukoresine, IX. Laktoresine, X. Pseudoresine.

Die Resinotannolharze sind Harzester aromatischer Säuren wie Benzoesäure, Salicylsäure, Zimtsäure; gefärbt, amorph geben sie mit Eisenchlorid eine Färbung. Unter Resinolen verstehen wir Harzalkohole dieser Ester, die sich durch helle Farbe und Krystallisationsfähigkeit von den Tannolharzen unterscheiden. Resinolsäuren (auch deren Anhydride) sind hochmolekulare, gut krystallisierende Stoffe wie Pimarsäure im Fichtenharz, Abietinsäure im Kolophonium; sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie, in Äther gelöst, aus dieser Lösung mit Ammoncarbonat oder Soda ausgeschüttelt werden können. Ganz indifferente Körper von unbekannter chemischer Natur sind die Resene, die außerordentliche Widerstandskraft gegen Agentien besitzen. Die Glukoresine liefern bei der Hydrolyse Zuckerarten.

In **Farbenztg. 17, 1154 ff.** bespricht **Wiesner** die einzelnen Harzprodukte unter Zugrundelegung der chemischen Einteilung in indifferente Harzkörper, Gerbstoffalkohole, Harzalkohole, Harzester, Harze mit Fettsäuren, ferner mit Farbstoffen, Fermenten und Zuckerarten und schließlich die Milchsäfte und ihre Verarbeitung zu Pflastern, Firnissen und Lacken.

63. Vorkommen der Harze.

Die natürlichen Balsame und Harze stammen aus den verschiedensten Pflanzenfamilien. Das „gemeine Harz" stammt von verschiedenen Coniferenarten (Picca excelsa, P. maritima, Abies pectinata). Die Benzoe enstammt einem zur Familie der Styraceen gehörenden, weitverbreiteten Baume (Siam, Cochinchina, Java, Sumatra, Borneo). Unter Kopalen werden eine Gruppe harter, gegen Harzlösungsmittel widerstandsfähiger, erst bei hoher Temperatur schmelzender Harze zusammengefaßt. Der Sansibarkopal, der Kopal von Mozambique und Madagaskar stammen von Trachylobium, einer zu den Leguminosen gehörigen Pflanzenart; der Kaurikopal von der neuseeländischen Dammara australis, einer Pinacenart. Das dunkelrote „Drachenblut" kommt von Bäumen der Familie der Palmen, Liliaceen, Euphorbiaceen usf. der Sundainseln, Molukken und Hinterindiens.

Drachenblut ist übrigens ein Summenbrgeiff für verschiedenartige Harze, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol voneinander trennen lassen. Vgl. die Resultate diesbezüglicher Untersuchungen von **J. Dobbie** und **G. Henderson** in **Pharm Journ. and Transact. 1884, 698.**

Die terpentinartigen Elemiharze gehören zu den auf den Philippinen, in Guyana und Mexiko wachsenden Pflanzen der Familie der Burseraceen. Der in Westindien, Kolumbien, Venezuela heimische Guajacum officinale liefert das Guajakharz. Mastix wird von einer Pflanze der Anacardiaceenfamilie, hauptsächlich auf der Insel Chios gewonnen. Die Stammpflanze des Sandarak ist eine Coniferenart, die im gebirgigen nordwestlichen Afrika und Südaustralien heimisch ist. Der Schellack (Gummi-, Knopf-, Körner-, Stroh-, Zungenlack) entsteht nach neueren Untersuchungen nicht, wie man bisher annahm, als Sekret, der von einer Schildlausart angestochenen Pflanze, sondern er ist ein Absonderungsprodukt dieser Schildlaus, die den süßen Saft der Jungtriebe des Gummilackbaumes (Leguminosen-, Euphorbiaceen-, Moraceen-

art, Indien, Sumatra) einsaugt und unmittelbar darauf als Stoffwechselprodukt harzige kugelige Tröpfchen ausscheidet, die zusammenfließend den Schellack bilden. Japanlack ist ein Produkt des in Indien, China und Japan wildwachsenden Lackbaums Rhus vernicifera aus der Familie der Anacardiaceen. Von den Gummiharzen kommt der Gummigutt in Garciniarten in Hinterindien und Ceylon vor. Der „Ammoniakgummi" stammt aus dem Doldengewächs Dorema ammoniacum in Persien, Syrien, Nordafrika. Galbanum und Asant (Asa foetida, Teufelsdreck) sind Gummiharze aus der Familie der Umbelliferen, die in Westpersien, Afghanistan und dem westlichen Tibet wachsen. Der fossile Bernstein stammt vermutlich von Abietineen (Rottanne, Lebensbaum, Fichte), die in vorgeschichtlicher Zeit im Samlande wuchsen.

Über das als Handelsharz zur Erzeugung von Siegellack oder Firnis wertvolle Abscheidungsprodukt der Daniella-Leguminosenart siehe das Referat in **Zentr.-Bl. 1920, I, 532.**

Von den Balsamen stammen der Kopaivbalsam von Gewächsen der Gattung Copaifera (Leguminosen) in Südamerika, der Gurjunbalsam kommt in der Gattung Dipterocarpus (Hinterindien, Java, Ceylon) vor, der Mekkabalsam entstammt der Familie der Burseraceen (Arabien, Orient), der Perubalsam der Familie der Leguminosen an der Küste von St. Salvador (Zentralamerika). Der Tolubalsam kommt auf den Bergen des nordwestlichen Südamerika, im Gebiete des Magdalenenstroms ebenfalls in Leguminosenarten vor. Styrax oder Storax findet sich im Liquidambar orientalis, einem im südlichen Kleinasien und nördlichen Syrien heimischen Baume vor. Mit dem Namen „Terpentin" bezeichnet man die Balsame der Pinaceen (Abietineen) Fichte, Tanne, Schwarzföhre, Weißföhre, Strandkiefer, Zirbel- und Krummholzkiefer, Lärche, die sämtlich in Europa wachsen.

64. Bildung der Harze in der Pflanze. Erkennung der Harze.

Die Harzmenge, welche in den sog. Sekretbehältern der harzführenden Pflanzen zur Ablagerung gelangt sowie die Verteilung des Harzes im ganzen Baum ist außerordentlich verschieden. Am harzreichsten ist das Wurzelholz, der harzärmste Teil das Holz des astlosen Schaftes. Es folgen in absteigender Reihe der Endstamm (Wurzelanlauf bis 2 m über dem Boden), Astholz, bekrönter Schaft, astloser Schaft, Rinde. Der Splint und die Nordhälfte des Schaftes sind stets ärmer an festem Harz als der Kern und der dem Süden zugekehrte Schaftteil. Mit dem Alter des Baumes steigt die Harzmenge, weshalb die äußeren Schichten reicher an Harz sind als das innere Kernholz. Warmer Standort, bodentrockene Lage, lockerer, sandreicher Boden erhöhen den Harzreichtum. Die Oberseite des Ast- und Wurzelholzes ist harzreicher als die Unterseite. Eine abnorme Harzverteilung im Baumstamme tritt beim Kienholz der Kiefer auf; diese „Verkienung" des Holzes findet auf natürliche Weise bei Astbrüchen, Rindenbrand, Pilzeinwirkung und nach dem Tode des Baumes bei feuchter Verwesung statt. Künstlich wird sie bei der Gewinnung des Terpentinöls durch die Harzung erzeugt. Dem als Folge tiefgreifender Verletzungen zustande kommenden sog. „sekundären" Harzfluß verdanken neben den Terpentinen, das Elemi, die Benzoe, der Perubalsam und Tolubalsam ihre Entstehung. Auch kann bei Pflanzen, die gar keine Sekretbehälter enthalten (Liquidambar, Styrax, Benzoe), in dem nach der Verletzung gebildeten Jungholz ein starker Harzfluß auftreten, der als Wundbalsam sich über die verletzte Stelle ergießt und jahrelang, durch periodische Vergrößerung der Wunde angereizt, erhalten bleiben kann. Die Ausflußformen des dickflüssigen Harzes sind teils tropfenartige „Tränen", teils stalaktitenartige oder knollenförmige Gebilde. Fließt das Harz zu Boden, so bildet es Klumpen oft beträchtlicher Größe. „Platten" und „Fliesen" finden sich beim fossilen Bernstein.

Von der Bildung des Harzes im Pflanzenkörper wissen wir wenig. Es scheinen aber offenbare Beziehungen zu den Cholesterinen, besonders bei Harzsäuren der Coniferen zu bestehen. Der Übergang von Cellulose, von Stärke und Gerbstoffen, von ätherischen Ölen durch Oxydation in Harz wird hypothetisch angenommen. Zahlreiche Ansichten sind über die Entstehung der Coniferenharze geäußert worden. Sie sollen aus Coniferin, aus Stärke, aus Eiweißsubstanzen usw. entstanden sein können. Wissenschaftlich einwandfrei ist die Entstehung der Harze im Pflanzenkörper nicht geklärt, so daß sich gegenteilige Ansichten über die genetischen Beziehungen genannter Stoffe zum Harzkörper schroff gegenüberstehen. Ausführliche Angaben gibt das genannte Buch von **Tschirch,** Harze und Harzprodukte, botanischer Teil.

Zur raschen Erkennung von Harzen benützt man das Halphensche Reagens, das aus einer Lösung von ein Vol.-Tl. Phenol und 2 Vol.-Tl. Tetrachlorkohlenstoff und einer zweiten Lösung von 1 Vol.-Tl. Brom in 4 Vol.-Tl. Tetrachlorkohlenstoff besteht. Man bringt in einem palettenartigen Farbreaktionsteller mit benachbarten Vertiefungen in die eine Aushöhlung eine geringe Menge der ersten Lösung mit dem zu prüfenden Harz und in die nächste die Bromlösung deren Dämpfe über die benachbarte Flüssigkeit streichen und je nach der Konzentration, der Reinheit der Harze und ihrem Gehalt an Wasser, Alkohol oder Äther folgende Farbreaktionen hervorbringen: Kolophonium wird grün, dann blau und violett, dann purpurrot und schließlich indigoblau, Dammar braun bis lilabraun, schließlich kastanienbraun, Elemi sofort indigoblau, Kauri azurblau, schnell über violett in purpurrot übergehend, Manilagummi zuerst bräunlichgrün, dann violett schließlich pupurrot, Mastix rötlichbraun, in der Nähe des Broms fast karminrot, Sandarak lila, dann violett-, Zansibarkopal langsam hellbraun, dann bräunlich-violett und schließlich schokoladebraun. Reiner Schellack bleibt farblos. (**E. F. Hicks,** Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1336.**)

65. Geschichte der Harze.

Der Gebrauch des von den Nadelhölzern gelieferten Harzes ist sicherlich schon den ältesten Völkern bekannt gewesen. Große Strecken Bodens waren mit Nadelholzwald bedeckt, deren Fichten, Tannen und Föhren ihnen nicht nur das harzreiche, gut brennende Feuerholz gaben, sondern sie auch auf die nützlichen Eigenschaften des ausfließenden Saftes aufmerksam machten. Sie verwendeten das in der Sonnenhitze oder über dem Feuer erweichte oder verflüssigte Harz zum Wasserdichten der Holzgefäße oder zum Verkitten ihrer primitiven aus einzelnen Bohlen zusammengesetzten Wasserfahrzeuge. Das mit Harz stark durchsetzte Holz durch Sturm abgebrochener Kiefern lieferte unseren Vorfahren das einzige Leuchtmaterial älterer Zeit, den Kienspan, der sich in armen, abgeschlossenen Gegenden bis vor wenigen Jahrzehnten als Leuchte gehalten hat, bis ihn die Kerze und das Petroleum verdrängten. Bald entwickelte sich das deutsche Gewerbe der Pechgewinnung durch künstliche Verletzung des harzführenden Stammes. Schon im Altertum ist das Kolophonium bekannt, das seinen Namen von dem ersten Herstellungsort, der griechischen Stadt Kolophon tragen soll. Unter Kolophonium ist dabei ein Produkt zu verstehen, das durch rohes längeres Erhitzen des Harzes über freiem Feuer einen Teil seines Wassers und Terpentinöls verliert und zu einer festen Masse erstarrt. Eine Beschreibung solcher Trennung des Harzes vom Terpentinöl gibt auch **Marcus Graecus** im 8. Jahrhundert nach Christi; wahrscheinlich stammen seine Kenntnisse von der Destillierkunst aus dem Mutterlande der Leichenbalsamierungstechnik Ägypten.

In der Provence wurden im 15. Jahrhundert Spicköle destilliert, woraus sich die heutige französische Harzindustrie entwickelte. Um das Jahr 1500 erschien ein gelehrtes Buch von **Brunschwygh** über „die rechte Kunst zu destillieren", das zahlreiche Auflagen erlebte. In der Folgezeit machte die chemische Untersuchung der Harze, die allerdings nur auf dem destruktiven Weg der Destillation erfolgte, weitere Fortschritte. Den Bernstein, das älteste bekannte Harz fossilen Ursprungs, untersuchte **Georg Agricola** (1494—1557) im Jahre 1546 und fand darin ein weißes, krystallinisches Sublimat, die Bernsteinsäure. Zum gleichen Resultat gelangte der Hallenser Arzt und Naturforscher **Andreas Libavius** (1616), der in seinem 1595 erschienenen Lehrbuch die „flores succini" beschreibt. Andere Gelehrte bauten diese Kenntnisse weiter aus, so daß Ende des 18. Jahrhunderts die Bernsteinsäure genau studiert war.

Der Leipziger Apotheker **Valerius Cordus** (um 1550) verfügte schon über gereinigte Ölsorten, die er in fette und ätherischflüchtige einteilte. Seine Beobachtungen über die Krystallisierfähigkeit einiger Öle wie Anis, Fenchel und die Angaben über Ausbeute und Reinheit seiner Präparate sind beachtenswerte Beispiele exakterer Forschung. Die Benzoesäure entdeckte 1560 bei der Destillation von Benzoebutter **Pedemontanus**; die Sublimation der Benzoe zwecks Gewinnung des als Heilmittel dienenden Öls war eine von damaligen Chemikern allgemein geübte Operation. Das Destillierbuch **Ryffs** aus dem Jahre 1556 gab zahlreiche Anleitungen und Rezepte zum Abscheiden von Ölen aus Harzen. Der holländische Arzt **Boerhave** (1668—1732) stellte die Hypothese auf, daß die flüchtigen Öle aus zwei Prinzipien bestehen: der Mater, dem rohen, geruchlosen in Wasser unlöslichen Teil und dem Spiritus rector, dem sehr subtilen, flüchtigen, geruchgebenden Stoff. Allgemein waren im Mittelalter die Verwendung des Kolophoniums zur Herstellung von Lacken und des Terpentinöls als Lösungsmittel für Harze bekannt; Kienöl wurde besonders im östlichen Deutschland, Galizien, Rußland und in den harzreichen Waldgegenden Finnlands als Nebenprodukt bei der trockenen Destillation des Holzes gewonnen. Anfang des 17. Jahrhunderts kommen die ersten verbürgten Nachrichten aus der neuen Welt über Harz- und Terpentinölgewinnung. In einem amtlichen Bericht der Publik Record Office in London werden unter den Produkten der Provinz Virginia auch „Pech, Teer, Harz und Terpentin" mit kurzer Angabe über die Gewinnungsweise des Terpentins angeführt. Die Produktion stieg rasch zu großer Bedeutung; 1770 wurden rund 88 000 Faß Terpentin ausgeführt.

66. Statistische Angaben.

Deutschl. Terpentinharz $^1/_2$ 1914 E.: 487 706; A.: 95 982 dz.
Deutschl. Weich-(Gummi)harz $^1/_2$ 1914 E.: 20 334; A.: 5546 dz.
Deutschl. Gummilack $^1/_2$ 1914 E.: 5978; A.: 1022 dz.
Deutschl. Schellack $^1/_2$ 1914 E.: 19 433; A.: 7107 dz.

Deutschland führte im Jahre 1912 ein: 123 937 t Harz im Wert von 41 Millionen Mark, aus Frankreich, Amerika, Australien und Niederländisch Indien. Seine Ausfuhr an Harz betrug 1912 19 078 t im Werte von 7,3 Millionen Mark (nach Österreich und Rußland). Im gleichen Jahre führte es 5585 t Schellack für 8,4 Millionen Mark aus Indien ein, während seine Ausfuhr 1241 t im Werte von 1,8 Millionen Mark betrug. Der größte Teil des europäischen Bedarfs an Harzen wird von Südamerika gedeckt, dessen Jahresertrag auf etwa 555 000 t Rohharz und 150 000 t Terpentinöl veranschlagt wird. Mittelpunkt und Hauptausfuhrort ist der Hafen von Savannha (Georgia), dessen Preisnotierungen für den Weltmarkt maßgebend sind. Im Jahre 1900 gab es in den Vereinigten Staaten von Nordamerika 1513 Terpentin verarbeitende Fabriken, die 41 000 Arbeiter beschäftigten; ihre Jahresproduktion betrug im Ganzen 754 700 Faß Terpentinöl. Die

amerikanische Harzindustrie umfaßte 1914: 1394 Betriebe mit 34 817 Arbeitern und einem Anlagekapital von 20,7 Mil Dollar; größere Fabriken bestehen in Jacksonville (Florida), Savannha, Chikago und Boston. Die Ausfuhr an Harz, Terpentin, Pech, Teer betrug 1914 (in 1000 Faß bzw. Pfund):

	Rohharz	Terpentin	Schellack	Kopale, Dammar
1913. . . .	2418 Faß	62 346 Faß	21 912 Pfd.	28 573 Pfd.
1917. . . .	1639 „	103 387 „	32 540 „	41 444 „

Die Gesamtausfuhr der Vereinigten Staaten von Amerika an Harzprodukten bezifferte sich im Zeitraum 1919/20 auf 36,5 Millionen Dollar (Kolophonium 24,8 Millionen Dollar, Terpentinöl 11,12, Pech 0,53); an Schellack auf 15 500 t im Werte von 17,8 Millionen Dollar. Terpentinöl wurde in U. St. Amerika 1914 503 000 Gallonen 1919: 416 000 Gallonen erzeugt. Frankreich führte aus 1917/19: 1463, 2807, 6785 t Terpentinöl. Der Export Spaniens betrug im Zeitraum 1916/18: 10 700, 10 000, 5 300 t Kolophonium und 3700, 4100, 2300 t Terpentinöl. England wird in der Hauptsache von den Vereinigten Staaten, die drei Viertel seines Bedarfs decken, mit Harzen versorgt; den Rest liefern Frankreich und Spanien. Der Hauptlieferant Italiens für Harzprodukte ist ebenfalls Amerika; kleinere Mengen kommen aus Griechenland und Frankreich. Dänemark bezog vor dem Krieg die Hauptmenge Fichtenharz aus Deutschland und führte kleinere Mengen aus Amerika und Frankreich ein.

Eine Zusammenstellung der Einfuhren von England, Österreich, Italien, Dänemark und Japan in cwts = 50,8 kg gibt folgende Tabelle:

		Rohharz	Terpentin	Schellack	Kopale, Dammar
England	1913	1 758 000 cwts	560 330 cwts	108 739 cwts	145 633 cwts
	1918	752 423 cwts	63 326 cwts	92 263 cwts	1 402 cwts
Italien	1913	181 067 dz	34 655 dz Öl		
	1917	190 608 dz	22 939 dz „		
Dänemark	1913	15 437 dz	499 dz	988 dz	412 dz
	1917	3 298 dz	574 dz	1 508 dz	337 dz
Österreich	1913		87 132 dz		12 472 dz
	1918		1 744 dz		3 052 dz
Japan	1912	707 dz	1019 hl Öl		

Pflanzensekretgewinnung und -verarbeitung.

67. Harzgewinnung durch Harzung.

Über Harzgewinnung in Deutschland siehe **Andés, Farbenztg. 20, 1232,** Vgl. **A. Moye, Seifens.-Ztg. 48, 390.**

Zur Frage der Hebung der deutschen Harznutzung siehe die Ausführungen von **W. Pollmann** in **Chem.-Ztg. 1921, 458.**

Die Kiefernstubbenverwertung und Harznutzung ist in **Seifens.-Ztg. 1921, 974** beschrieben.

Die technische Gewinnung des Harzes beruht auf der künstlichen Öffnung einzelner Harzgänge nach variierenden, der Pflanzenart und den örtlichen Verhältnissen angepaßten Methoden. Das in den Gängen des Holzes lagernde Harz steht unter einem von den umliegenden Saftgeweben ausgeübten hohen Druck, der es, sobald diese Gänge natürlich oder künstlich geöffnet werden, heraustreibt. Diese Drucke wirken auf große Entfernungen im Baume und veranlassen so lange einen Harzfluß, bis durch Vertrocknung des Harzflusses und Überwallung die Wunde geschlossen wird. Zur Freilegung der verharschten Wunde wird das Splintholz neuerlich durch Beseitigung der verharzten Teile freigelegt; die Wunde („Lache") liefert wieder von neuem Harz, dessen Menge jedoch mit der jahrelangen Dauer der Harzung abnimmt. Die Harznutzung der Nadelhölzer beeinflußt das Kernholz des geharzten Baumes, das weder in physikalischer noch technischer Beziehung durch den Harzentzug verschlechtert wird, in keiner Weise — eine außerordentlich wichtige Tatsache, da dadurch ein Haupteinwand gegen die Harzgewinnung aus unseren Wäldern hinfällig wird.

Der Harzgehalt des harzreichsten Baumes Europas, der Schwarzföhre, wird seit langer Zeit nutzbar gemacht. Die Gewinnung des Rohharzes „Pech" ist das Gewerbe der sog. Pechbauern. An der Südseite der zu harzenden Stämme wird im Frühjahr, 50—60 cm über der Erde, eine wagrechte, linsenförmige Vertiefung, die sog. „Grandel" ausgehackt und darüber eine den halben Stammumfang einnehmende Fläche durch Entfernung der Rinde, des Bastes und Cambimus abgeschält, so daß das jüngste harzreichste Holz freiliegt. Diese entrindete Stelle heißt die „Lache",

aus der das Harz in die Grandel fließt. Das flüssige Pech („Rinnpech") wird alle 2 Wochen aus der Grandel in Tröge und Fässer gesammelt, während das im Herbst und Winter fester am Stamme klebende Harz von der Lache mit Scharren abgekratzt wird („Scharrpech").

Die Herstellung des Fichtenpechs aus Fichtenscharrharz beschreibt **W. Sterandt** in **Seifens.-Ztg. 42, 1090.**

Die Ausnutzung der Schwarzföhre erfolgt nicht vor dem 40. Lebensjahr etwa 15—20 Jahre vor dem Abtrieb des Baumes; ihre Harzungsdauer beträgt 15—20 Jahre, der Nutzen aus dem Harzverlauf entspricht 55—90% des Holzpreises. Der jährliche Durchschnittsertrag einer einzelnen Schwarzföhre beträgt 2,5—3 kg, kann aber bei günstigen Standorts- und Klimaverhältnissen bis zu 10 kg Terpentin erreichen. Die Harzung der französischen Seestrandskiefer beginnt wesentlich früher als die der Schwarzföhre; sie setzt mit dem 24. Lebensjahr des Baumes ein und endigt nicht vor dem 40., in Ausnahmefällen vor dem 80. Lebensjahr. Diese bedeutende Lebenskräftigkeit befähigt die Seestrandskiefer besonders zur Harzausbeutung, so daß bei ihr das Harz den Haupt- und das Holz einen Nebenwert darstellt. Die amerikanische Sumpfkiefer liefert, nach einem speziellen Verfahren geharzt im ersten Jahre des Schnitts einen honigartig weißlichen Balsam, das „Jungfernharz", im zweiten „gelben Saft", im dritten „ordinären gelben Saft", in den folgenden „Gekratztes".

Über die Gewinnung von mexikanischem Terpentin siehe das Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 2474.**

Über Terpentingewinnung in Amerika durch Aufsammlung des ausfließenden Harzes in einer mit Metalldeckel luftdicht verschlossenen Glaskruke von $^1/_2$ l Inhalt siehe **Seifenfabr. 35, 864.**

Dieses Verfahren der Gewinnung von völlig reinem, hellklarem, honigflüssigem Terpentin, das zu 33% aus Terpentinöl und zu 66% aus Harz besteht und keine Bodenverunreinigungen enthält, nach dem Flaschenverfahren, das ist die Methode des Einsetzens einer Glasflasche in ein bis zum Splint der Kiefer durch die Rinde getriebenes Bohrloch, beschreibt des näheren **H. Wislicenus** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1917, 274.**

Systematisch geharzt werden nur drei Baumsorten, deren Terpentine die Hauptmarken des Handels, amerikanisches, französisches und österreichisches Terpentin, sind. Der weitverbreiteste ist der im südlichen Mitteleuropa gewonnene Lärchenterpentin, der an Feinheit nur vom Canadabalsam übertroffen wird. Er führt auch den Namen venezianischer Terpentin. Aus den großen Straßburger Silbertannenwäldern stammt der einzige Fichtenterpentin, der zu Lacken und Künstlerfarben verwendet wird. Der Canadabalsam, das Harz der in Nordamerika heimischen Balsamfichte, ist der edelste aller Terpentine. In frischem Zustand farblos, gealtert gelblich, hat er aromatischen balsamischen Geruch und etwas bitteren Geschmack. Sein starkes Lichtbrechungsvermögen macht ihn zur Verwendung beim Kitten optischer Linsen und Gläser sehr geeignet.

68. Eigenschaften und Aufarbeitung des Rohterpentins.

Boleg, F., Neuerungen und Verbesserungen in der Aufarbeitung von Rohterpentin und Harz. Leipzig 1898.

Über Harz und Harzverarbeitung siehe **C. H. Keutgen, Seifens.-Ztg. 43, 408, 425, 443, 461 u. 483.**

Über die Technologie des Fichtenharzes und des Terpentins siehe ferner **Chem.-techn. Ind. 1919, Nr. 47, 48 und 49.**

Eine Patentübersicht über das Gebiet der Harz- und Firnisgewinnung und -veredlung bringt **S. Halen, Kunstoffe 1919, 225.**

Es liegt auf der Hand, daß die Eigenschaften der aus den verschiedensten Pflanzengattungen aller Länder gewonnenen Terpentine sehr verschieden voneinander sind. Die Färbung der Rohterpentine ist hell, grünlich bis bräunlich, die durch den Gehalt des Balsams an ätherischem Öl (Terpentinöl) bedingte Konsistenz, je nach der Jahreszeit, in der die Terpentine gezapft werden, nach der Stärke der Licht- und Lufteinwirkung dünn- bis dickflüssig. Der ebenfalls von der Gewinnungszeit und -art abhängige Ölreichtum der Rohterpentine schwankt zwischen 5—33% ihres Gewichtes, das Öl kann ihnen durch Destillation entzogen werden.

Der gegen das Ende der Harzungsperiode sich auf der Wundfläche ansammelnde Terpentin verliert ätherische Öle durch Verdunstung, trocknet mehr aus und liefert das erwähnte „Scharrpech". Im Geruche, der durch ätherische Öle, Aldehyde oder flüssige Ester bedingt wird, sind Terpentine und Balsam je nach Herkunft verschieden: Lärchenterpentin riecht angenehm muskatnußähnlich, amerikanische Sorten mehr nach Citronensäure. Der mittlere Siedepunkt der Terpentine ist 130° C; ihre spez. Gewicht 0,856, ihre Geschmäcker harzig bitter. Lösungsmittel sind u. a. Alkohol, Äther und Benzin.

Die Verarbeitung des Rohterpentins besteht in der Hauptsache in der Ausbringung des wertvollen Terpentinöls aus dem Rohstoff durch Destillation und der Reinigung des als feste Masse zurückbleibenden Kolophoniums. Vor der Destillation werden die aus den Wäldern kommenden, viel mechanisch beigemengte Verunreinigungen (Erde, kleine Holzteile) enthaltenden Rohharze durch Schmelzen und Durchseihen gereinigt. Im Schmelzfluß steigen die spezifisch leichteren Bestandteile wie Holz, Rinde an die Oberfläche der Masse („Pechseifen"); am Gefäßboden sammeln sich mineralische Substanzen wie Erde, Sand, während in der Mitte die dünnflüssige Terpentin-

schicht schwimmt. Nach Abheben der Pechgriefen wird das flüssige Terpentin in die Destillierapparate geleitet. Die Destillation geschieht meist mit Dampf in geschlossenen Apparaten bei 50—60° C und geringem Vakuum; die übergehenden Terpentinöldämpfe werden fraktionierend zu verschieden reinen, angenehm riechenden Destillaten kondensiert. Die weitere Destillation des Kolophoniums und Herstellung anderer Harzprodukte ist Aufgabe spezieller Industrien. Zur exakten Bestimmung der in einem Harz enthaltenen flüchtigen Produkte sind Spezialapparate gebaut, deren nähere Ausführung in den genannten Werken beschrieben ist.

Die aus der Vorreinigung des Terpentins stammenden Rückstände, die oben erwähnten Pechgriefen, können weiter auf Pech und Teer verarbeitet werden. Durch einfache Heizung sickert die harzige Substanz der Rinde usf. zu Boden und bildet braunen flüssigen Teer und Pech, die je nach Reinheit direkt oder nochmals destilliert zur Verwendung gelangen.

In **Kunststoffe 1912, 45 ff.** findet sich eine Zusammenstellung über Gewinnung, Reinigung und Verarbeitung der natürlichen Harze nach der Patentliteratur bearbeitet, von **M. Schall.** Verfasser bespricht die Härtung und Verdickung der Harze, das Entrinden von Bernstein, Kopal u. dgl., ihre Ersatzmittel und schließlich die Herstellung von Lacken und Firnissen aus jenen und den natürlichen Produkten. Siehe die folgenden Kapitel.

69. Exotische Balsame und ihr Ersatz.

Unter eigentlichem Balsam versteht man helle oder dunkle, mehr oder weniger dickflüssige, meist angenehm riechende, natürliche Gemische von Harzen mit ätherischen Ölen und evtl. auch aromatischen Säuren oder ihren Estern; die Balsame erhärten in dem Maße, als sich die ätherischen Öle verflüchtigen. Über diese Balsame, von denen die wichtigsten der Peru-, Tolu-, Kopaiva-, Kanada-, Gurjun- und der Mekkabalsam sind, und zu denen auch Styrax und die Terpentine gehören, berichtet **E. Stock** in **Farbe und Lack 1912, 828.** Nach einem kurzen historischen Überblick werden Abstammung und Vorkommen, Gewinnung, chemische Zusammensetzung und Verwertung der Balsame in der Industrie besprochen.

Über den Perubalsam, seinen wirksamen Bestandteil, den Benzoesäurebenzylester (rein als Peruscabin im Handel) und seinen Ersatz durch Lösen des Esters in Ricinusöl (Peruol des Handels) berichtete **Erdmann** auf dem Naturforschertag Aachen 1900.

Über die Gewinnung von Perubalsam, seine Bestandteile und Verfälschungen siehe **O. Hildebrand, Seifenfabr. 1909, 418.**

Zur Gewinnung des Perubalsams zapft man die Rinde der Pflanze an, brennt dann die Wunde aus, läßt die austropfende Flüssigkeit von Zeuglappen aufsaugen, kocht diese mit Wasser aus, preßt sie schließlich und sammelt den ausgeschiedenen Balsam der in dieser Form, häufig schon an Ort und Stelle mit Harz oder Wasser verfälscht in den Handel kommt. Auch der Same der Pflanze ist in seiner Hülle von einer heilkräftigen jedoch nicht in den Handel kommenden, als Balsamito bekannten Flüssigkeit, umgeben. **(F. O. Koch, Seifens.-Ztg. 1909, 1099.)**

Über die Gewinnung des Perubalsams in Salvador durch Anbohren der Toluifera- oder Myroxylon-Leguminosenarten und die primitive Reinigung des Balsams durch Kochen mit Wasser, wobei sich das Produkt zu Boden setzt, während die Verunreinigungen von der Oberfläche des Wasserbades abgeschöpft werden, siehe ferner das Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1117.**

Zur Reinigung der Benzoesäure- und Zimtsäureester enthaltenden Destillationsprodukte von Balsamen erwärmt man sie unter Zusatz von 5% Bleioxyd einige Stunden auf 50° und extrahiert aus dem Produkt die Ester und Kohlenwasserstoffe mit einem geeigneten Lösungsmittel. **(D. R. P. 117 626.)**

Zur Herstellung eines wasserlöslichen Präparates aus Perubalsam trägt man 100 g des Balsams in eine Lösung von 20 g Ätzkali in 80 g 90proz. Alkohol und 20 g Wasser ein, leitet in diese Lösung bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur gasförmigen Formaldehyd bis zur Sättigung und erwärmt dann so lange, bis eine herausgenommen Probe sich in Wasser klar löst. Nach einer Abänderung des Verfahrens fügt man der Lösung statt des Wassers Glycerin zu und arbeitet dann mit Mengen von 100 Tl. Perubalsam, 50 Tl. 42grädiger Kalilauge, 50 Tl. 90proz. Alkohol und 50 Tl. Glycerin. **(D. R. P. 208 838 und 217 189.)**

Die in **[348]** beschriebene neuartige Methode der Alkoholyse von Fetten und Ölen ist auch zur Zerlegung der Balsame anwendbar, und führt, im Gegensatz zur gewöhnlichen Verseifung, dadurch, daß die Harze nicht angegriffen werden, zur leichten Isolierbarkeit der Säureester. Man erhitzt z. B. 200 g Perubalsam mit 200 g Alkohol, der 6 g Salzsäure enthält, 6 Stunden zum Sieden, neutralisiert mit 7 g Natriumcarbonat, destilliert mit Dampf und nimmt die Ester mit Äther auf. Bei der Verseifung erhält man Benzoesäure, Zimtsäure und Styrol. In ähnlicher Weise wurden auch Storax und Benzoebalsam aufgearbeitet. **(E. Fourneau und M. Crespo, Zentr.-Bl. 1919, III, 1014.)**

Deussen, E., Copivabalsame und ihre Verfälschung. Leipzig 1914.

Als Ersatz für Canadabalsam eignet sich nach **O. N. Witt** das Styresin, das man dadurch erhält, daß man die Lösung von Storax im 5fachen Gewicht Benzol so lange mit Benzin versetzt, bis nach Abscheidung des Harzes die Flüssigkeit Weinfarbe zeigt. **(Zeitschr. f. wiss. Mikrosk. 1886, 196.)**

Über Paraffinöl als Ersatz für Canadabalsam oder Cedernöl bei Herstellung mikroskopischer Präparate siehe **O. Giemsa, Zentr.-Bl. f. Bakteriol. 1913, 444.**

Als Ersatz für Canadabalsam als Klebstoff überhaupt und im speziellen für histologische Präparate eignet sich am besten Gelatine, deren Anwendung für vorliegenden Zweck **R. E. Liesegang** in **Münch. med. Wochenschr. 1918, 1327** beschreibt.

Zur Herstellung eines balsamartigen Produktes kocht man 1 Tl. Citronellöl mit 1,5 Tl. off. Salzsäure und 1,5 Tl. 40proz. Formaldehydlösung einige Stunden unter Rückfluß, löst die von der wässerigen Schicht abgetrennte Ölschicht in Äther, wäscht die Ätherlösung erschöpfend bis zur Beseitigung der Säure und des Aldehydes mit Wasser, und erhält nach Verdunsten des Äthers eine rotbraune, campherartig riechende Substanz, die sich in Alkohol und fetten Ölen löst, mit Kaliseife ein wasserlösliches Präparat liefert und in Salben, Pflaster oder Seifen verarbeitet werden kann. **(D. R. P. 186 828.)**

Über Herstellung von künstlichem Perubalsam aus Benzoesäurebenzylester und Gummiharzen oder zähflüssigen Balsamen, die ebenso wie Zimtsäure, in dem Naturprodukt vorhanden sind, siehe **F. Evers, Pharm. Ztg. 1904, 1377.**

Zur Herstellung dunkler, stark aromatischer Gummiharzlösungen bzw. künstlicher, aromatischer Balsame erhitzt man ein Gemenge von Tolubalsam und Storax in geschlossenem Gefäß über 200°, so daß sich das Aroma entwickelt, ohne daß brenzliche Stoffe entstehen, worauf man den Rückstand der Destillation evtl. unter Zusatz der in der Vorlage angesammelten Destillationsprodukte mit etwa 20—60% Benzoe- oder Zimtsäureester des Zimt- oder Benzylalkohols vermischt. Die erhaltenen Produkte zeigen Farbe und Geruch des Perubalsams, während die einfachen Lösungen der Ausgangsmaterialien in aromatischen Estern ihres schwachen Geruches wegen in der Riechstoffindustrie nicht verwendbar sind, da sie auch durch bloßes Erhitzen auf 80—100° in ihren Eigenschaften nicht verbessert werden. **(D. R. P. 216 721.)** Vgl. **A. P. 880 641.**

70. Venetianischer Terpentin und -ersatz.

Die Nadelholzterpentine sind aus vielen, zur Familie der Abietineen gehörenden Bäumen, infolge Verletzung austretende Gemenge von Harz, Wasser und Terpentinöl mit Harzsäuren, die in krystallisierter Form auftreten.

Man unterscheidet: 1. Gewöhnlichen Terpentin, im allgemeinen zähflüssig, dick und trübe oder dick und grießlich, 2. Lärchenterpentin, auch venetianischer Terpentin genannt, der dünn und zäh- oder dickflüssig und meist klar ist. Der Gehalt an Terpentinöl, dem wertvollsten Bestandteil, schwankt zwischen 8—33%.

Feine Terpentinsorten sind: 1. Venetianischer Terpentin, wurde früher in der Provinz Venetien gewonnen bzw. über Venedig in den Handel gebracht. Seine Färbung ist gelblich bis bräunlich, der Geruch terpentinartig und erinnert an Muskat und Citrone. Was heute unter diesem Namen erscheint, ist meist ein künstliches Produkt, das man durch Zusammenschmelzen von Kolophonium mit dünnflüssigem Harzöl unter Beigabe geringer Mengen ätherischer Öle gewinnt. Man ist übrigens leicht in der Lage, diese Kunstprodukte von natürlichem Balsam dadurch zu unterscheiden, daß sie mit der fünf- bis sechsfachen Menge 95proz. Alkohol kalt oder warm gelöst zunächst eine Emulsion geben, die sich nach mehrstündiger Ruhe in mehrere Schichten absetzt, während die alkoholische Lösung des reinen Balsam klar bleibt. **(Andés, Farbenztg. 18, 1096.)** 2. Straßburger Terpentin, ist hell und klar und riecht citronenartig. 3. Pistazienterpentin (cyprischer oder Chiosterpentin) ist gelblich bis grünlichgelb. 4. Zirbelkieferterpentin ist hell und klar und riecht wie Wacholderöl.

Über Gewinnung und Verwendung des Ölharzes der Douglastanne in der Firnis- und keramischen Industrie, als Ersatz für Terpentin und zur Verfälschung von Canadabalsam siehe **S. A. Mahood, Amer. Journ. Pharm. 91, 345.**

Infolge der stets hohen Terpentin- und Terpentinölpreise wird dem natürlichen Terpentin durch Destillation mehr oder weniger Terpentinöl entzogen, worauf man das zurückbleibende Harz meist mit einer solchen Menge Harzöl zusammenschmilzt (Pinolin und Harzessenz eignen sich nicht), daß das Produkt die Konsistenz des natürlichen Terpentins erhält. Zur Erzeugung von Kunstterpentin können nur sehr helle Kolophoniumsorten und helle, dünn- oder dickflüssige raffinierte Harzöle verwendet werden. Nach dem **E. Schaal**schen Verfahren werden Coniferenharze (Fichtenharz, Kolophonium) zunächst im luftverdünnten Raume bei 60—70 cm Vakuum einer Destillation bis annähernd 270° unterworfen, das übergehende Gemisch wäßriger und öliger Teile wird abgetrennt, worauf man die Destillation im Vakuum bis 310° fortsetzt, während gleichzeitig in dem am besten mit Rührwerk versehenen Kessel durch ein in die geschmolzene Masse tauchendes Rohr ein dünner Strahl Terpentinöl (etwa 2—4 kg auf 100 kg Harz) einfließt. Es sind zwei Vorlagen angeordnet: der überdestillierende, schwersiedende Terpentin verdichtet sich in der ersten Vorlage, die unter Umständen durch Kühlung der Destillierrohre oder durch Erhitzen der Vorlage auf einer Temperatur von 140—160° gehalten wird. Dadurch entweicht das beigegebene Terpentinöl in die zweite Vorlage und wird hier durch geeignete Kühlung verdichtet. Als Ersatz für venetianischen Terpentin wird der so gewonnene Terpentin mit $1^1/_2$—2 Tl. Spiritus gemischt und durch Absitzenlassen geklärt.

Oder man verschmilzt sehr helles Kolophonium mit 40—50% raff. Harzöl (dünn- oder dickflüssig) und ca. 10% Elemi (statt dessen auch Terpentinöl verwendet werden kann) und gießt das geschmolzene Gemenge zwecks Reinigung durch ein feinmaschiges Sieb. Zur Erzeugung von Kunstterpentin finden noch Anwendung: Galipot, Citronellaöl, Fenchelöl und Kümmelöl. Die im Handel unter dem Namen Elemiharze vorkommenden Produkte sind terpentinartige Balsame, die weich aus den Stämmen der Gewächse (Burseraceen) austreten und allmählich erhärten. Man unterscheidet: Manilaelemi, das trüb, zäh, gelblich-weiß oder grünlich ist und bei längerer Aufbewahrung zu einer Masse erhärtet, die reich an krystallinischer Substanz ist. Der Geruch ist fenchelartig. Mexikanisches Elemi ist frisch grünlich-gelb und bildet später kreidige Stücke. Sein Geruch ist ebenfalls fenchelartig.

Nach **Ö. P. 6673** erhitzt man Harzöl (40 Tl.) zur Gewinnung eines balsamartigen Kunstproduktes an der Luft, bis das Öl 10% seines Gewichtes verloren hat, setzt 50—60 Tl. Kolophonium und 4—5 Tl. Terpentinöl hinzu und verrührt das Gemenge mit 10—12 Tl. Lauge, die 0,4—0,5 Tl. Alkalihydroxyd enthält.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 1261** erhält man künstlichen venezianischen Terpentin durch vorsichtiges Verschmelzen von 65 kg hellem amerikanischem Kolophonium mit 35 kg Ricinusöl unter Zusatz von 20% echtem Terpentin. Für minderwertige Sorten verwendet man statt des Ricinusöles halbraffiniertes Harzöl und geringere Mengen von Terpentin. Ein Terpentinersatz für Tirpanpflaster wird hergestellt durch Verschmelzen von 78 kg Kolophonium G mit 22 kg Mineralöl (0,885), dann läßt man abkühlen und fügt $^1/_2$—$^3/_4$% einer etwa 3 proz. Ätznatronlauge hinzu. Die halb durchsichtige Masse wird sofort ausgefüllt.

In **Farbenztg. 1912, 1096** veröffentlicht **Andés** eine Arbeit über künstliche venezianische Terpentine und bringt außer einer Übersicht über die Patentliteratur eine Anzahl von Vorschriften über die Zusammensetzung einiger Kunstprodukte, die den venezianischen Terpentin ersetzen sollen. Eine dünnflüssige Masse erhält man beispielsweise aus 100 Tl. Kolophonium, 60 Tl. raffiniertem dünnflüssigem Harzöl und $^1/_2$—1$^1/_2$ Tl. Citronellaöl, eine dickflüssige Sorte resultiert ebenso bei Verwendung von 70 Tl. Harzöl (Stocköl) statt des dünnflüssigen Öles, während bessere Sorten einen Zusatz von 10% Terpentinöl erhalten. Es finden sich ferner (s. a. **Farbenztg. 1912, Nr. 21**) auch Vorschriften für ähnliche Produkte, die mit Elemi hergestellt werden.

Weitere Vorschriften zur Herstellung von Kunstterpentin bringt **Bottler** in **Chem. Ind. 36, 522.**

71. Allgemeines über Terpentin- und Kienöl.

Deutschl. Terpentin- (Fichtennadel-)öl, $^1/_2$ 1914 E.: 158 267; A.: 8 425 dz.

Die Terpentinölgewinnung durch Extraktion und Destillation des Holzes wurde in dem II. Bd. aufgenommen **[111 ff.]**.

Man gewinnt das Terpentin, den Balsam, wie oben beschrieben, durch Anzapfen der Nadelholzbäume als mehr oder weniger klare dicke Flüssigkeit, die wie z. B. das Lärchenterpentin oder der venetianische Terpentin in dieser Form als Firniszusatz (Ätzgrund, lithographische Zeichenpräparate usw.) verwendet werden, oder die man der Destillation unterwirft. Man erhält so zwischen 10 und 25% Terpentinöl und als Rest ein je nach der Menge des abdestillierten Öles festeres oder klebrigeres Harz. Näheres über die Ausführung der Destillation und die zugehörigen Apparate findet sich z. B. in dem Buche von **F. Boley**, Neuerungen und Verbesserungen in der Aufarbeitung von Rohterpentin und Harz, Leipzig 1897; vgl. auch **E. Valenta**, Harzessenz, Kienöle und Terpentinöle, **Chem.-Ztg. 1905, 808** und **ebd. 1920, 853 ff.**: Chemie der Terpene und ätherischen Öle von 1916—1919.

Die durch Destillation von Terpentinen gewonnenen Terpentinöle kommen vorwiegend in drei Hauptsorten auf den Markt: amerikanisches, französisches und österreichisches Öl; als Destillate aus harzhaltigen Wurzelstöcken sind die Kienöle im Handel (deutsches, russisches, schwedisches).

Über die Unterschiede zwischen den verschiedenen Terpentinölarten schreibt **H. Gammay** in **Farbenztg. 1922, 1177.**

Die Terpentinölproduktion in Rußland beschreibt **A. Kind** in **Seifens.-Ztg. 42, 645.**

Reine Terpentinöle sind wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeiten, flüchtig, auf Papier ohne Fleckenbildung verdampfend; ihr Geruch ist angenehm und jeder Sorte eigentümlich. Terpentinöl ist leicht brennbar mit stark rußender Flamme; der Siedepunkt liegt zwischen 150 bis 162° C. Das spezifische Gewicht schwankt von 0,865—0,876. Terpentinöl löst Harze und Fette ausgezeichnet; wird selbst gelöst von Aether, Chloroform, Benzol, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Eisessig. In Wasser ist es sehr wenig löslich; in Alkohol im Verhältnis 1 : 3. An der Luft verflüchtigt sich das Öl zum Teil; ein anderer Teil wird zu einer farblosen, zähen Masse oxydiert, der oxydierte Teil des Terpentinöls enthält Ameisensäure, Essigsäure, Camphersäure und betäubend riechende Aldehyde. Die Eigenschaft der Oxydationsfähigkeit zeigen jedoch nicht alle Terpentinöle. Der aufgenommene Sauerstoff kann wieder als Oxydationsmittel abgegeben werden, so daß Terpentinöle als Sauerstoffüberträger funktionieren, eine Eigenschaft, die für die Lack- und Firnisfabrikation von großer Bedeutung ist.

Vom menschlichen Organismus wird Terpentinöl leicht aufgenommen; bei dauernder Einatmung reiner Dämpfe können Giftwirkungen auf Halsorgane und Nieren auftreten.

Chemisch besteht das Terpentinöl aus Kohlenwasserstoffen von der Formel $C_{10}H_{16}$ (Pinen). Zur Untersuchung und zum Nachweis von Verfälschungen dient die Feststellung des spezifischen Gewichts, die Beobachtung der Refraktion, die Rektifikation, Prüfung des Geruchs und der Löslichkeit in 90proz. Alkohol. Gewisse Zusätze, wie Harzessenz, können mit Sicherhei tnicht nachgewiesen werden.

Der Wert des Terpentinöles als Lackbestandteil beruht auf seiner Eigenschaft trocknend zu wirken und zwar in der Weise, daß es unter Bildung superoxydartiger Verbindungen, die **Krumbhaar** als Peroxyde bezeichnet, Sauerstoff aufnimmt und diesen wieder abzugeben vermag. Diese Peroxydbildung erfolgt am besten bei heftigem Durchrühren des Terpentinöles mit Luft und viel langsamer beim Verblasen bei gewöhnlicher Temperatur, während beim Erhitzen die Peroxyde wieder zerfallen, so daß das Öl seine wesentlichste Eigenschaft verliert. Es ist daher dringend zu raten, beim Lösen von Lackseifen stets eine möglichst niedrige Temperatur anzuwenden. **(Farben-ztg. 18, 1280.)**

Terpentinöl, das durch Destillation von Rohharz gewonnene Produkt ist vom Kienöl wesentlich dadurch unterschieden, daß letzteres auch nach bester Reinigung seinen ursprünglichen unangenehmen Geruch nach einiger Zeit wieder annimmt, bei der Verharzung nur äußerst langsam den sauerstoffhaltigen Körper bildet, kaum eine Jodreaktion gibt und in einer Chloratmosphäre nur schwach raucht, während Terpentinöl auf Papier gegossen, das in Chlorgas getaucht wird, dicke Nebel bildet. **(E. Sundwick, Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 1003.)**

Destilliert man die in den Wurzelstöcken einzelner Nadelhölzer vorhandenen natürlichen Terpentine, so erhält man je nach Herkunft und Gewinnungsmethode meist bräunlich gefärbte, unangenehm penetrant riechende Produkte sog. Kienöle. Die oft nach primitiven Methoden dargestellten Kienöle werden in holzreichen Gegenden in nicht unbedeutenden Mengen produziert und von Lack- und Farbenfabriken weiterverarbeitet; doch gelten sie immer als minderwertige Handelsware. Zur Verbesserung ihres durch teerartige Anteile aus der Destillation verursachten unangenehmen Geruchs werden die Kienöle durch Schütteln mit Kalkmilch gereinigt; ganz entfernbar ist ihr brenzlicher Geruch nicht.

Andere Verfahren zur Desodorierung sind: Schütteln mit Chlorkalk oder Ammoniak, wiederholte Rektifikation über Kalkmilch, Waschen mit Soda. Neuerdings wird von einer Wiener Firma Kienöl von angenehmem Terpentinölgeruch und wasserklarem Aussehen fabriziert, das alle Eigenschaften eines Terpentinöls wie Sauerstoffabsorption, Verwendbarkeit zur Lackfabrikation usf. zeigt.

Im finnischen Rohterpentinöl ist das in ihm vorhandene Diacetyl die Ursache des scharfen Ölgeruches. Man entfernt es zugleich mit den vorhandenen Säuren durch Waschen mit Lauge und zerstört dann mit Säuren die ungesättigten Körper, einige Ester, Aldehyde und die Furanderivate. **(O. Aschan, Apoth.-Ztg. 1907, 483.)**

Über die Veredelung des Kienöles siehe ferner die Arbeit von **W. Dahse, D. Parf.-Ztg. 1918, 100.**

Über Kienöl, seine Reinigung und Entfärbung, über seinen Nachweis und seine Unterscheidung vom Terpentinöl siehe die Aufsatzfolge von **Utz** in **Farbe und Lack 1912, 359.**

72. Terpentin- und Kienölreinigung.

Um Terpentinöl von seinem üblen Geruch zu befreien, und es dadurch zum Reinigen von Stoffen (an Stelle des Benzols in der sog. chemischen Wäsche) brauchbar zu machen, soll man es über Tannin (Gerbsäure) destillieren. **(D. Gewerbeztg. 1870, Nr. 50.)**

Zur Entfärbung ätherischer Öle destilliert man sie mit dem gleichen Gewicht fetten Öles (z. B. Wermutöl mit Mohnöl) und einer konzentrierten Kochsalzlösung. Das überdestillierende Öl geht bis zum letzten Tropfen farblos über, während der ganze Farbstoff, an das fette Öl gebunden, zurückbleibt. **(Overbeck, Dingl. Journ. 139, 240.)**

Zur Reinigung alter verharzter, ätherischer Öle (Terpentin-, Lavendel- und andere Öle), schüttelt man sie mit einem wässerigen Brei von Beinschwarz und Boraxpulver. Das Öl filtriert schnell, klar, dünnflüssig und besitzt alle Eigenschaften eines frisch bereiteten Öles. **(Dingl. Journ. 145, 317.)**

Zur Steigerung des Wertes von Terpentin- bzw. Kienöl, namentlich zur Verbesserung ihres Geruches, zerstäubt man die Öle evtl. unter künstlicher Sauerstoffzufuhr im Licht- und Luftstrom. **(D. R. P. 196 907.)**

Über den Vorlauf des finnländischen Terpentinöles (Kienöles), das qualitative Verhalten der einzelnen Fraktionen, und deren Untersuchung berichtet **O. Aschan** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1811.** Zur Entfernung der den scharfen Geruch und die gelbe Farbe des Produktes bedingenden Stoffe, besonders der Furane, zum Teil der Aldehyde, ungesättigten Verbindungen und vielleicht auch des Diacetyls eignet sich nach den Untersuchungsergebnissen in erster Linie Schwefelsäure, die nur mäßig konzentriert sein darf um die Terpene nicht zu beeinflussen. Die folgende Behandlung mit wässeriger Natronlauge zur Neutralisation des mit Schwefelsäure behandelten Öles bewirkt dann die Kondensation des Diacetyls und seiner Homologen.

Über Entfärbung und Geruchlosmachung des rohen Kienöles mit 2% konzentrierter Schwefelsäure und folgende Destillation des vom harzigen Bodensatz abgezogenen rotbraunen Öles siehe die viel früheren Angaben von **Mathieu** in **Polyt. Zentrh. 1859, 720.**

Das frische bei der Sulfatcellulosefabrikation erhaltene sog. Sulfatterpentinöl (**Bd. II [99 ff.]**) läßt sich gleich nach der Gewinnung mittels 50proz. Schwefelsäure, die das Terpentin noch nicht verharzt, von den übelriechenden Merkaptanen befreien, wobei man das Produkt zweckmäßig vor und nach der Schwefelsäurebehandlung mit Wasserdampf destilliert. Altes Öl, dessen Merkaptane schon in Bisulfide übergegangen sind, läßt sich nicht mehr reinigen. (**P. Klason und H. Person, Papierfabr. 1906, 2640.**)

Zur Geruchsverbesserung des bei der Sulfatzellstoffabrikation gewonnenen Terpentinöles leitet man zwecks Oxydation der in ihm enthaltenen Merkaptane gasförmige Stickoxyde durch das Öl und reinigt es dann mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure und Ätznatron weiter. (**D. R. P. 210 829.**)

Zur Reinigung von rohem Terpentinöl, wie man es aus Cellulosefabriken erhält, wird es nach **Schwed. P. 24 247/05** mit wässerigem Chlorkalk unter Zusatz von Salzsäure behandelt, dann destilliert man es abermals mit Chlorkalk und Wasser und bläst schließlich zur Klärung vor der Filtration Luft durch das gereinigte Produkt.

Zur Reinigung von Rohterpentin behandelt man die Abfallprodukte der Cellulosefabrikation nach **Norw. P. 31 522** vor oder während der Destillation mit Blei-, Quecksilber- oder Silberverbindungen, die die Merkaptane an sich binden.

Zur Reinigung des bei der Sulfatstoffabrikation gewonnenen Terpentinöles behandelt man dieses nach evtl. Vorbehandlung mit Ultralicht in Gegenwart von Zink-, Kupfer-, Eisen- oder einem anderen Metallchlorid, das mit organischen Schwefelverbindungen nichtflüchtige Verbindungen bildet, mit einem oxydierend wirkenden Gas in einer besonderen in **D. R. P. 332 896** beschriebenen Vorrichtung.

Zur Beseitigung des dem russischen Kienöl anhaftenden brenzlichen Geruches rührt man das Öl nach **D. R. P. 170 542** zunächst mit Kalk durch, destilliert mit Wasserdampf und verrührt es in der Kälte bis zur völligen Entfärbung mit einer saueren oder alkalischen, etwa 5proz. Kaliumpermanganatlösung, die man in der Menge von etwa 5—10% des Destillatgewichtes anwendet; dann destilliert man mit Wasserdampf, trennt das Öl vom Wasser und destilliert es schließlich im Vakuum.

Zur Reinigung von Kienöl schüttelt man es nach **D. R. P. 170 543** mit 10% einer 10proz. wässerigen Alkali- oder Erdalkalilösung durch, trennt die Lauge vom Öl und erwärmt es nun mit 5 kg (für 100 kg Röhol) einer 10proz. alkoholischen Alkalilösung 1 Stunde auf 100°; dann setzt man 10 l Wasser zu, trennt die dunkle Lauge vom Öl, wäscht letzteres und schüttelt es nochmals mit einer Lösung von 0,25 kg Salzsäure in 10 kg Wasser aus, wäscht abermals und destilliert. Nach einer Abänderung des Verfahrens ersetzt man die Lösungen der Alkalien oder Erdalkalien durch die trockenen Verbindungen, so daß das Kienöl kein Wasser aufzunehmen vermag, wodurch die Wirkung der später anzuwendenden alkoholischen Lauge beeinträchtigt würde. Das erhaltene Produkt ist frei von allen brenzlichen teerartig riechenden Verunreinigungen besitzt einen milden Geruch, ist vollkommen flüchtig und ein vollwertiger Terpentinölersatz. (**D. R. P. 180 207.**)

Zur Entfernung der schlecht riechenden Bestandteile aus Kienölen und deren Harzdestillationsprodukten destilliert man z. B. russisches Kienöl mit 0,3% metallischem Natrium oder mit 0,5% Ätzkalk und 0,15% metallischem Calcium. Amerikanisches Holzöl verarbeitet man in der Weise, daß man 1000 kg des Wood oil mit 5 kg Ätznatron und 30 kg Sprit eine Stunde siedet, und das Öl nach Entfernung des Alkohols mit 2 Tl. der flüssigen Legierung von Kalium und Natrium im Vakuum destilliert. (**D. R. P. 180 499.**)

Zur Reinigung und Entwässerung von Terpentinöl, besonders für die Campherherstellung, destilliert man das Rohprodukt über metallischem Calcium, das nicht wie das Natrium eine fest anhaftende Oxydschicht bildet, sondern stets mit dem Öl in Kontakt bleibt, da das entstehende Calciumhydroxyd sich leicht ablöst. Überdies ist das Calcium weniger feuergefährlich und läßt sich feiner verteilen. (**D. R. P. 211 799.**)

Um das Handelsterpentinöl von dem unangenehmen Geruch zu befreien, schüttelt man es nach **A. P. 895 003** mit Holzgeist oder 95proz. Äthylalkohol bei Gegenwart von Gasolin oder sehr hoch siedenden Kohlenwasserstoffen. Es bilden sich nach längerem Stehen 2 Schichten, deren obere aus Terpentinöl und wenig Alkohol abgeschieden und durch fraktionierte Destillation gereinigt wird. Die untere Schicht wird ebenfalls destilliert, Alkohol und Gasolin werden wieder gewonnen und die Verunreinigungen zur Herstellung eines Denaturierungsmittels für Spiritus verwendet.

Nach **D. R. P. 289 546** reinigt man rohes Kienöl oder Terpentinöl durch 3—4stündiges Erhitzen mit 0,75% flüssigem Ammoniak vom spez. Gewicht 0,910 oder mit 1% gasförmigem Ammoniak unter 3 Atm. Druck auf 140—160°. Manche Öle werden schon am Rückflußkühler durch längeres Kochen mit Ammoniak in derselben Weise genügend rein. Die Verunreinigungen werden bei diesem Verfahren in nichtflüchtige Verbindungen übergeführt und können dann von dem unveränderten Pinen durch Destillation getrennt werden. Nach **Zusatz D. R. P. 258 241** vollzieht man die Reinigung des rohen Kienöles mit Ammoniak unter Druck bei Gegenwart von Cyaniden (z. B. Cyankalium), die man dem Ammoniak in der Menge von $^1/_2$—1% zusetzt.

73. Terpentinölersatz allgemein.

Über Terpentinölersatz siehe den Aufsatz von **M. Bottler** in **Chem. Ind. 1913, 522** und **Kunststoffe 1912, 25**, vgl. auch **Farbenztg. 20, 715.**

Das Terpentinöl und seine Ersatzstoffe (Naphthadestillate, raffinierte Kienöle, Holzterpentinöle, Harzöle, Benzolhomologe, auch Mineralöle) bespricht **St. Ljubowski** in **Seifens.-Ztg. 41, 934, 963, 977, 994** u. **1013**, besonders vom Standpunkt der Bewertung, Untersuchung und Prüfung der Produkte.

Über Terpentinölersatzstoffe und ihre Herstellung aus Kienölen, ferner aus den bei mittleren Temperaturen siedenden Harzdestillaten und schließlich aus Erdöldestillationsprodukten siehe das Referat über eine Arbeit von **Hildebrand** in **Kunststoffe 1912, 412.**

Über Sangajol als Terpentinölersatz siehe **M. Bottler** in **Techn. Mitt. f. Mal. 28, 58** u. **69.** Unter Sangajol versteht man Erdölkohlenwasserstoffe javanischen Ursprungs, Pseudosangajole sind nach einer Notiz in **Seifens.-Ztg. 1920, 491** Kienöle.

Terpentinöl und Terpentinölersatz beschreiben ferner **P. Mühle** in **Farbenztg. 1910** ab **S. 1643** und **1911, 400** und **Lüdecke** in **Seifens.-Ztg. 1921, 507.**

In übersichtlicher Tabellenform publiziert **R. Peters** in **Pharm. Zentrh. 1912, 331** die Versuchsergebnisse über 19 verschiedene Terpentin- und Terpentinölsorten und ihre Ersatzprodukte.

Das besondere Kennzeichen des Ersatz-Terpentinöles ist außer dem etwas anderen Geruch vornehmlich seine Eigenschaft, sich beim Aufstreichen der mit ihm angesetzten Lacke, ohne oxydierend zu wirken, einfach zu verflüchtigen. Dieses Verdünnungsmittel wirkt daher auch beim Erhärten der Lackschichten nicht mit. Dem echten Terpentinöl am nächsten kommt stets das Kienöl, das jedoch nur in gereinigtem Zustande verwendet werden kann, da sein durchdringender Geruch seine allgemeine Verwendung ausschließt. Anschließend sind Terpentinersatzprodukte noch in den bei mittleren Temperaturen siedenden Harzdestillaten, im Harzspiritus oder Pinolin, kurz in Körpern zu suchen, die stets noch wechselnde Mengen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Terpenreihe enthalten. Aus diesem Grunde sind die Terpentinölersatzstoffe aus Erdöldestillaten wesentlich geringwertiger. (**Hildebrand, Seifens.-Ztg. 1920, 9, 33, 59.**)

Nach **L. E. Andés, Chem. Rev. 1909, 248** muß ein Terpentinölersatzmittel niedriges spez. Gewicht und die größte Lösungsfähigkeit bzw. Vermischbarkeit mit Harzen und Ölen besitzen. Es muß farblos und scheinfrei sein und muß sich in angemessener Zeit bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur ohne Hinterlassung eines Rückstandes schnell verflüchtigen, es darf keinen unangenehmen Geruch besitzen und sein Flammpunkt muß über 21° liegen.

Während des Krieges mußte man das zur Lackbereitung ideale Terpentinöl, ebenso wie das ebenfalls aus dem Auslande stammende Kienöl durch Paraffin- und Benzolkohlenwasserstoffe ersetzen, von denen Xylol und Solventnaphtha in so reichlicher Menge vorhanden waren, daß sie für technische Zwecke freigegeben werden konnten. Beide Lösungsmittel lösen gut, verdunsten normal und zeigen wenig störenden Geruch.

Wenig geeignet ist das aus dem Braunkohlenteer gewonnene schwerflüchtige Solaröl, da es geringes Trockenvermögen besitzt. Viel verwendet wurden auch die Erdölfraktionen, Gasäther, Benzin und Putzöl, die man zur Desodorierung nach Zusatz eines terpenhaltigen flüchtigen Öles erwärmte und mit 35grädiger Natronlauge behandeltc. Auch durch Behandlung mit Chlorkalk, Salzsäure und Kalk oder durch Vermisehen von Terpentinöi und Erdöl mit Tetrachlorkohlenstoff bis zum spez. Gewicht 0,860 erhält man ein geruchloses und im letzteren Falle auch von dem blauen Erdölton befreites Produkt.

Ein sehr wertvolles Terpentinölersatzmittel wäre das Kiefernadelöl sogar in geringeren Sorten, wenn es billiger zu haben wäre.

Alle Ersatzmittel haben, wie erwähnt, abgesehen von ihrem Geruch und der weniger raschen Verflüchtigung den Nachteil, daß sie nicht, wie das echte Terpentinöl, Sauerstoffüberträger sind, sondern nur verdünnend wirken. Deshalb eignen sie sich nicht zur Lackfabrikation; ihre Verwendung sollte auf Maschinenputzöle und Verdünnung billiger Anstrichmittel beschränkt bleiben. Kein Terpentinölersatzmittel außer dem Kienöl erreicht dessen Verdunstungsgeschwindigkeit. Am nächsten kommt ihm nur das Benzin vom Siedepunkt 160—170°, das dementsprechend auch in Zukunft das immer teurer werdende Terpentinöl in Kompositionen ersetzen wird, um so mehr, als die Oxydationskraft des Terpentinöls und die durch die Oxydation bewirkte Wasserabscheidung bis zu einem gewissen Grade auch vom Benzin übernommen werden kann, dessen freiwillige Sauerstoffaufnahme bisher noch viel zu wenig beachtet wurde. (**Farbe und Lack 1919, 131, 143** u. **177.**)

Die Frage des Terpentinölersatzes ist jedenfalls noch nicht gelöst und alle Benzin- und Benzolmischungen, auch die hydrierten Naphthaline sind nur Verdünnungs- bzw. Lösungsmittel, die in Einzelfällen Wert besitzen können, jedoch als Universalmittel nicht zu gebrauchen sind. (**A. Herbig, Chem.-Ztg. Rep. 1911, 415.**) Immerhin sind diese Produkte, besonders wenn man ihren ursprünglichen Geruch durch Fichtennadelöl verdeckt, zur Herstellung billiger Harz- oder Asphaltlacke, Bohnermassen usw. sehr geeignet.

Als Parfümiermittel für Terpentinölersatzprodukte kommen nach **Farbe und Lack 1912, 262** in erster Linie Safrol, Terpineol und Niobeöl (Benzolsäuremethylester) in Betracht.

Leicht zu erkennen sind unter den Ersatzmitteln Kienöl, Perchloräthylen oder Dapolin, während besonders geringe Mengen von Benzin, Benzol, Harzessenz, Tetrachlorkohlenstoff und sog. regeneriertem Terpentinöl nur schwer festgestellt werden können. (**J. Marcusson, Chem. Ztg. 1909, 966, 978** u. **985.**)

Zur Unterscheidung von Leuchterdöl und sog. Lackbenzin (Terpentinölersatz) mischt man das Öl mit der dreifachen Menge 96proz. Alkohols und erhält so mit Lackbenzin eine klare Lösung, mit Leuchtöl jedoch eine trübe Flüssigkeit, die beim Stehen beträchtliche Ölmengen ausscheidet. Über die weiteren Unterscheidungsmerkmale siehe **Holde, Chem.-Ztg. 37, 610.**

74. Spezielle Terpentinölersatzprodukte.

Künstliches Terpentinöl wird nach **Andés, Farbenztg. 1907, 277,** aus Kolophonium und so viel hellem Harzöl hergestellt, daß die Konsistenz des Terpentinöls erreicht wird. Man filtriert und vermischt mit ätherischen Ölen und etwas natürlichem Terpentin. Vgl. **Farbe und Lack 1912, 326.**

Zur Verbesserung der Eigenschaften des gewöhnlichen als Terpentinölsurrogat verwendeten Pinolins behandelt man es nach **Boleg** zuerst mit direktem Wasserdampf, dann mit 3proz. Natronlauge, läßt absetzen, trennt das Öl ab, wäscht es mit lauwarmem Wasser, vermischt mit 2% Schwefelsäure, scheidet das Öl abermals ab, wäscht nach Zusatz von 2% Natronlauge unter Dampfeinleitung bis zur völligen Neutralisation und rektifiziert das Öl schließlich unter Zusatz von 3—5% Kalkwasser im Vakuum. **(O. F. Schoeneberg, Seifens.-Ztg. 1907, Nr. 30.)**

Zur Herstellung eines terpentinölartigen Harzdestillationsproduktes löst man in Kienöl 1% Essig- oder Harzsäure und verharzt das Gemenge durch Einpressen von feuchtem Ozon unter einem Druck von 5 Atmosphären. Durch Destillation des Produktes über $^1/_2$% gebranntem Kalk mit direktem Dampf soll man nach **D. R. P. 202 254** ein dem Fichtenharzterpentinöl völlig gleichendes Produkt erhalten. Nach dem Zusatzpatent bewirkt man die Verharzung des mit Säure versetzten Kienöles mit Ozon in dampfförmigem Zustande ohne Anwendung von Druck. **(D. R. P. 218 337.)**

Unter dem Namen „Terpin - Isol“ ist ein wasserlösliches Terpentin im Handel, das nach **Seifens.-Ztg. 1913, 316** aus einem Gemenge von verseiftem sulfoniertem Ricinusöl, Terpentinöl und Wasser besteht. Es dient ebensowohl als Reinigungs- und Entfettungsmittel wie auch als Terpentinersatzmittel in der chemischen Wäscherei **[466].**

Über ein Verfahren der Herstellung eines Terpentinölersatzes aus den Harzrückständen der Terpentinöldestillation berichtet **G. Roos** in **Chem. Revue 1908, 32.**

Über regeneriertes Terpentinöl, das man als Nebenprodukt der synthetischen Campherherstellung aus amerikanischem Terpentinöl gewinnt, siehe **J. Marcusson,** Referat in **Kunststoffe 1912, 80.**

Unter den Terpentinölersatzmitteln aus den unter dem Namen White spirit bekannten Erdöldestillationsprodukten ist ein Präparat mit der Dichte 0,782, das bei der Destillation nur 12% Rückstand hinterläßt, und dessen Hauptmenge (75%) zwischen 150—170° übergeht, das geeignetste Produkt. Terpentinöl selbst destilliert zwischen 150° und 170° zu 93—49% über, so daß auch diese White spirits keine eigentlichen Ersatzmittel sind, sondern besser nur zum Verschneiden des Terpentinöls bei der Lackherstellung herangezogen werden. **(Ch. Coffignier, Zentr. Bl. 1920, II, 258.)**

Auch Schwerbenzine vom spez. Gewicht 0,750—0,790 mit einem Entflammungspunkt von 21° die bei 130—145° zu sieden beginnen und bei 200—210° völlig überdestillieren, wurden während des Krieges zugewiesen. Alle anderen Stoffe (Alkohole, Ketone, Chlorhydrine, andere Halogenkohlenwasserstoffe und Ester) wurden von den Kriegsverhältnissen kaum berührt, kommen aber auch für den Massenverbrauch kaum in Frage. **(F. Frank** und **E. Marckwald, Farbenztg. 19, 2651.)** Vgl. **O. F. Schoeneberg, Seifens.-Ztg. 1907, Nr. 30—36.**

Nach **E. P. 12 249/1885** geben die bei der Destillation von Erdöl, Teeröl u. dgl. erhaltenen Fraktionen vom spez. Gewicht 0,73—0,84 in passender Mischung einen verwendbaren Terpentinölersatz.

Nach **D. R. P. 53 936** mischt man zur Herstellung eines Terpentinölersatzes 2 Tl. Petroleum und 1 Tl. ätherisches Campheröl und filtriert.

Andere Terpentinölersatzmittel stellt man nach **Farbe und Lack 1912, 195** z. B. her aus 50 Tl. rektifizierter Harzessenz, 150 Tl. Solventnaphtha, 100 Tl. Petroleum und 1 Tl. Citronellaöl, oder man mischt 50 Tl. Terpentinöl mit 150 Tl. Schwerbenzin, 50 Tl. Petroleum und 1 Tl. Terpineol. Zwei weitere Vorschriften finden sich im Original. Alle diese Terpentinölersatzmittel sind jedoch nur begrenzt verwendbar, da Lacke, die reich an Bleiseifen sind, mit diesen Ersatzstoffen stets Ausscheidungen bilden, und zwar in um so höherem Maße, als der Terpentinölersatz arm an cyclischen Kohlenwasserstoffen ist.

Ein sog. synthetisches Terpentinöl, das unter dem Namen „Terebinto“ bekannt ist, ist ein Gemisch von vorwiegend schmierölfreiem Mineralöl mit terpentinartigen Kohlenwasserstoffen. **(Pharm. Ztg. 1912, 536.)**

Nach **E. P. 19 927/1911** erhält man ein Terpentinölersatzmittel in der Weise, daß man gewöhnliches Petroleum bei Zimmertemperatur mit einer gesättigten Lösung von Weinstein oder Citronensäuresalzen und mit Salzsäure oder Äthylchlorid verrührt. Das so vorbehanelte Erdöl wird abgeschieden, mit Methylalkohol verdünnt und bei 40—70° mit Naphthalin und Wacholder- oder Eucalyptusöl versetzt. Nach dem Abkühlen kann man auch noch Kerosen und Benzol zusetzen.

Zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen die an Stelle von Terpentinöl verwendet werden können, erhitzt man chlorierte Erdölkohlenwasserstoffe mit verdünnten Laugen oder Sodalösung unter hohem Druck und erhält so bei völliger Umsetzung des Chlors neben jenem öligen Anteil noch einen wässerigen Teil, aus dem man phenolartige sowie säureartige Reaktionsprodukte gewinnen kann. **(D. R. P. 309 281 und 309 282.)**

75. Kolophonium, allgemein, Ersatz.

Eine eingehende Arbeit über das Kolophonium veröffentlichte **W. Fahrion** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 1196** u. **1121.**

Zur Kenntnis des amerikanischen Kolophoniums publiziert **P. Levy** einen Beitrag in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1739.**

Die Verwendungsarten des Kolophoniums auf Grund seiner Klebrigkeit zur Herstellung von Fliegen-, Raupen-, Mäuse- und Rattenleim, auch von Riemen-Adhäsionsapparaten schildert **F. Kirchdorfer** in **Farbenztg. 1921, 3129.**

Über kolloidales Harz s. **W. Pollmann, Chem. Ztg. 1920, 976.**

Der Destillationsrückstand bei der Gewinnung der verschiedenen Terpentinöle aus den Rohharzen ist das Kolophonium. Es bildet eine glasglänzende, geruch- und geschmacklose Masse, seine Farbe wechselt je nach Abstammung von hellgelb bis schwarzbraun; in Pulverform ist es weiß. Der Schmelzpunkt des Rohkolophoniums liegt bei 120°; löslich ist es in Alkohol, Äther, in vielen Ölen, teilweise in Erdöl. Es kann mit Wachsen und fetten Ölen zusammengeschmolzen werden und liefert mit Alkalien Harzseifen. Die frühere Annahme, daß das Klarwerden des Kolophoniums beim Kochen auf der Überführung der in ihm enthaltenen krystallisierten Abietinsäure in das amorphe Anhydrid beruht, und daß dieses hypothetische amorphe Anhydrid der Abietinsäure den Hauptbestandteil des amerikanischen Kolophoniums bildet, ist unrichtig und durch neuere Untersuchungen einwandfrei wiederlegt.

Feststehend ist jedoch, daß man das Harz in vollständig klarer Form in der Weise gewinnen kann, wenn man Fichtenharz durch Erhitzen vom Wasser und Terpentinöl befreit und die Masse bis zu ihrer Klärung geschmolzen erhält. Man erhält so, wenn man Dauer und Stärke des Erhitzens genau regelt, hellgelbe, vollständig durchsichtige Stücke, die völlig glasarig ausseh **(H. Amsel, Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 429.)**

Harz und Krystalle existieren jedenfalls von Anfang an nebeneinander im Kolophonium, das außerdem geringe Mengen iso- und polymer verwandelter Säuren der Abietinsäure, Bitterstoffe, Prokatechusäure und mineralische Bestandteile enthält. Im französischen Kolophonium wurde später die der Abietinsäure isomere Pimarsäure entdeckt. Diese beiden Säuren, Abietinsäure und Pimarsäure unterscheiden sich durch Krystallform und Schmelzpunkt, der für Abietinsäure 162° C, für Pimarsäure 148° ist. Sie drehen polarisiertes Licht verschieden stark nach links und bilden chemisch verschiedene Verbindungen mit Ammoniak. Chemisch sind sie als Oxycymole $C_{10}H_{14}O$ anzusehen.

Beide Säuren zersetzen sich beim Schmelzen unter Abgabe von Kohlendioxyd und brennbaren Gasen; mit Zucker und Schwefelsäure geben sie schöne rote Färbungen. Ebenso reagieren sie, nach der **Liebermann**schen Reaktion (Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure) behandelt, unter Violettfärbung. Diese Farbreaktion dient zur qualitativen Analyse gegenüber Terpentinöl, das keine Färbung mit der Liebermannprobe gibt. Pimarsäure wird durch Phenol und konzentrierte Salzsäure schön grün gefärbt, während Abietinsäure diese Färbung nur unvollkommen gibt.

Das Kolophonium ist in gewissem Sinne vergleichbar mit der Stärke in ihrem Abbau zu Dextrin, Zucker, Kohlensäure und Alkohol, in dem Sinne als es keine sog. indifferente Harz-Grundsubstanz, sondern eine charakteristische Harzsäure vom Schmelzpunkt 74—75° enthält, die durch Behandeln mit schwachen Alkalien in der Kälte, Fällen mit Soda und Auswaschen in eine schwer lösliche Harzsäure übergeht, die ihrer Reaktionsfähigkeit Wasser gegenüber Anlaß zur Bildung von einer Reihe von Substanzen gibt, die zum Teil schon im Kolophonium vorgebildet sind. Diese Substanzreihe zeigt fortschreitend zunehmende Wasserlöslichkeit, wodurch das Kolophonium in Lösung geht und zugleich einen Abbau seines komplizierten Moleküles erfährt. In einer weiteren Arbeit bespricht derselbe Verfasser die Bedeutung der Kalksalze für die Harze und speziell für das Kolophonium, das sich schon mit schwachen Alkalien unter Bildung einer Harzsäure verändert, die bei Verwendung von hartem Leitungswasser, ähnlich wie der Zucker es tut, mit Kalk eine Verbindung, die jedoch schwer löslich ist, liefert. **(L. Paul, Chem. Rev. 21, 5, 36, 53, 78, 167, 187.)**

Als Ersatz für Kolophonium in den verschiedenen Verwendungsarten dienen Brauerpech, Celluloseablaugenharz, Cumaron-, Formaldehyd-, Kautschuk-, Pflanzen-, Gummiharze, Teerpech, Goudron, Kunstasphalt und weiter die verschiedenen Peche und Harze der Erdöl-, Fett-, Schiefer- und Kohlendestillation. Die einzelnen Verwendungsmöglichkeiten dieser Stoffe für bestimmte Zwecke bespricht **O. Prager** in **Seifens.-Ztg. 1917, 942, 960** und **978.**

Zur Bereitung eines Kolophoniumersatzes ferner zur Gewinnung antiseptisch und konservierend wirkender, hart und rasch trocknender Lacke und Farbbindemittel destilliert man z. B. 1000 Tl. Nadelholzteer (Kienteer) mit überhitztem Wasserdampf bei 100—160°, bis keine Öle mehr übergehen und härtet nach so bewirkter Entfernung von 200 Tl. eines terpentinölhaltigen

Destillates die 700 kg verbliebenen zähen Rückstandes mit 5% Kalkhydrat bei 160—200°. Die Lösung der Masse in einem Lacklösungsmittel liefert braune Lacke, die nicht kleben und rasch und glänzend auftrocknen. **(D. R. P. 320 656.)**

76. Extraktionskolophonium. — Reinigung, Bleichung, Verwendung.

Über Holzextraktion, Gewinnung von Holzterpentin, Tallöl, Sulfitharz usw. siehe **Bd. II. [112.]**

Die Gewinnung der bei der Behandlung von Holzstoff mit Alkalien gelösten Harzstoffe durch längeres Stehenlassen der Harzlösungen vor oder nach Entfernung der Cellulose, wodurch die Harzstoffe niedergeschlagen werden und dann nach irgendeiner bekannten Methode zur Abscheidung gelangen, ist in **D. R. P. 284 228** beschrieben.

Über die Harzquellen in Mitteleuropa, die Gewinnung des Fichtenscharrharzes, des Kolophoniums aus Wurzelstockholz und Holzabfällen durch Extraktion siehe die Angaben von **G. Austerweil** in **Chem.-Ztg. 1917, 288** und die zum Teil gegenteiligen Anschauungen auch, was die weitausschauenden Pläne **Besemfelders** betrifft **(ebd. 1916, 997)** von **C. D. Schwalbe ebd. 1917, 257. Schwalbe** befürwortet die billigere Nutzung des Harzinhaltes von Holzabfällen unter gleichzeitiger Herstellung von Zellstoff, da die Extraktionsanlagen in Hinblick auf den verbleibenden Holzrückstand, der eine Verfrachtung nicht verträgt, im Walde selbst errichtet werden müßten.

Über Gewinnung von Harzen aus den Rückständen der Terpentindestillierung mit Verwendung von Petroleumkohlenwasserstoffen zur Extraktion der hellfarbigen Kolophoniumharze siehe **F. P. 458 881** und **Zusatz 17 420.**

Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Kolophonium und Terpentinöl aus rohem Terpentin durch das man unter Schütteln Dampf durchbläst sind in **A. P. 1 219 998** beschrieben.

Zur Gewinnung der Extraktionsharze aus Fichtenharz wurde während des Krieges, und zwar schon vor 1916 ausschließlich Benzol als Lösungsmittel verwandt. **(H. Salvaterra, Chem.-Ztg. 1920, 104**; vgl. **ebd. R. Bürstenbinder.)**

Zur Gewinnung von Kolophonium aus Fichtenscharrharz laugt man dieses mit kochendem, sprithaltigem Benzol aus und treibt aus der Lösung im Kolonnenapparat unter Vakuum- und Dampfarbeit das Terpentinöl ab; es werden 2—3,5% Terpentinöl und 50—60% Kolophonium gewonnen. Letzteres läßt sich auch durch Extraktion der Waldwurzelstöcke entweder in der Weise gewinnen, daß man das Terpentinöl aus dem zerkleinerten Holz vor der Extraktion mit Wasserdampf austreibt und das Holz dann extrahiert, oder durch direkte Extraktion mit Benzol oder Trichloräthylen. Nach dem ersteren Verfahren gibt die Weißföhre 0,75—1,5%, die Schwarzföhre 1,25—2,5% normales Terpentinöl (D^{15}. 0,879), das rektifiziert ein klares Produkt (D. 0,861 bis 0,867) liefert. Bei der folgenden Holzextraktion gewinnt man dann ein zähflüssiges Rohharz, aus dem, im Vakuum destilliert, springhartes Kolophonium resultiert. Die nach dem zweiten direkten Extraktionsverfahren aus den Wurzelstöcken gewonnenen Harzprodukte sind jenen gleichwertig, die man durch Anzapfen der Bäume gewinnt. **(G. Austerweil, Chem.Ztg. 1918, 288**; vgl. **Chem.-Ztg. 1917, 997.)**

Zur Extraktion von Rohharz aus wasserhaltigen Rohstoffen verwendet man nach **D. R. P. 335 154** Mischungen von Kohlenwasserstoffen oder ihren Halogenderivaten mit Amylalkohol, der gegenüber dem Äthylalkohol den Vorteil besitzt, daß er bei Gegenwart von Wasser seine Lösefähigkeit beibehält.

Über Reinigung von Kolophonium siehe das ältere Verfahren von **Hunt** und **Pochin**, das in **Dingl. Journ. 155, 79** ausführlich beschrieben ist.

Zum Reinigen von Harz löst man es nach **A. P. 984 257** heiß in Benzin auf und kühlt ab, indem man kaltes Wasser hinzusetzt, so daß sich die teerigen Substanzen leicht absetzen.

Zur Reinigung von Harz löst man das Rohprodukt nach **D. R. P. 215 707** in 4 Tl. Petroleum und schüttelt diese Lösung mit 66—80proz. Schwefelsäure. Wenn die gewünschte Aufhellung erreicht ist, dekantiert man, wäscht die Harzlösung mit Wasser und vertreibt das Lösungsmittel. Die geringwertigen auf der mit Wasser behandelten Säurelösung in Kuchenform schwimmenden Harze können durch Auflösen in Terpentinöl direkt oder nach Fällung mit Wasser als bienenwachsartige, weiche Masse in diesem gereinigten Zustande mit Terpentinöl weiter verarbeitet werden.

Zur unmittelbaren Reindarstellung der in Rohharzen enthaltenen festen und öligen Produkte entfernt man zuerst mittels überhitzten Dampfes z. B. von 180° oder durch Destillation im Vakuum das Öl und entzieht dem Rückstand mit bekannten Lösungsmitteln terpentinölfreies Kolophonium, das auf diese Weise ohne weitere Trennungsoperation rein erhalten werden kann, ebenso wie die sonst nötige Trennung des Terpentinöls von den flüchtigen Lösungsmitteln entfällt. **(D. R. P. 302 442.)**

Zum Entfärben von Kolophonium behandelt man es nach **D. R. P. 142 459** mit geringen Alkalimengen unter Druck bei Temperaturen unter 200° und zerlegt die gebildete Harzseife durch Wasser oder Dampf, wobei sich die Farbstoffe des Harzes in der entstandenen Lauge lösen und entfernt werden. Nach dem Zusatzpatent zerlegt man die aus dem geschmolzenen Harz mittels wässeriger Alkalilösungen erhaltene Harzseife statt durch Wasser oder Dampf mittels Kohlensäure. **(D. R. P. 151 019.)**

Oder man leitet in die erkaltete heiß bereitete Lösung von 5 Tl. Rohharz und 1 Tl. kohlensaurem Natron oder Kali in 25 Tl. Wasser schwefligsaures Gas ein, wäscht den gebildeten weißen, käseartigen Niederschlag mit Wasser aus und trocknet ihn an der Luft; die Lösung dieses farblosen Harzniederschlages in Alkohol usw. liefert farblose Firnisse. **(Dingl. Journ. 142, 159.)**

Über das Bleichen von Harz durch Bestrahlung mit chemisch wirksamem Licht siehe **A. P. 939 788.**

Zur Herstellung eines als antiseptischer Anstrich, Deck- und Bindemittel, Klebstoff usw. geeigneten Präparates verschmilzt man 5 Tl. Fichtenharz oder Kolophonium mit etwa 12,5 Tl. Borax unter Zusatz von etwas Wasser und läßt allmählich erkalten. Das wasserlösliche Produkt eignet sich auch als Klärmittel, zur Leimkonservierung und -entkalkung, als Beize in der Färberei und Weberei, als Schlichtmittel, zur Papierleimung, als Lötflußmittel, zur Bausteinimprägnierung und zur Eierkonservierung. **(D. R. P. 98 547.)**

Über die weiteren Verwendungsmöglichkeiten des Kolophoniums siehe den folgenden Abschnitt.

77. Kolophoniumdestillation. Harzöl- und Nebenprodukte.

Über destilliertes Kolophonium siehe **L. Gerstäcker, Farbenztg. 1920, 1170.**

Die trockene Destillation des Kolophoniums ist seit den dreißiger Jahren vorigen Jahrhunderts bekannt. Bald machte man die Beobachtung, daß unter bestimmten Bedingungen bei gleicher Temperatur aus gleichem Handelskolophonium verschiedene Prozentsätze an gasförmigen und sauren, kondensierbaren Bestandteilen und Rückständen erhalten werden. Einen weiteren Fortschritt bedeutete die Wahrnehmung, daß die Höhe der Destillationstemperatur von großer Bedeutung auf die Beschaffenheit der Kondensate sei.

Beim Erhitzen in geschlossenem Kessel schmilzt das Kolophonium zu einer öligen Flüssigkeit, die sich bei steigender Temperatur in schwer kondensierbare Öle (Harzöle), brennbare Gase und Wasserdämpfe zersetzt, als Rückstand bleibt schwarzbrauner Teer und Pech.

Die einzelnen Fraktionen der Kolophoniumdestillation sind:

bis	300° C	6— 8%	Harzessenz (Pinolin, Harzspiritus, Harzgeist). Inbegriffen 2,5% Vorlauf (Sauerwasser, Essigsäure);
über	360° C	80—85%	Harzöle
			1. 50—55% „Blondöl“,
			2. 20—25% „Blauöl“,
			3. 5—10% „Grünöl“;
		2— 3%	Kohle
		4—12%	Gase und Pech.

Die Beschaffenheit dieser Harzöle hängt wesentlich von der Leitung der Destillation, besonders von Temperatur und Dauer ab. Über die nähere Ausführung derselben, ob bei Atmosphärendruck oder mit Luftverdünnung, mit direkter oder indirekter Dampf- oder kombiniert Feuer-Dampfheizung gearbeitet werden soll, gehen die Ansichten der Praktiker auseinander. Da die stark saure Beschaffenheit des verarbeiteten Kolophoniums bei der Destillation sich auf die erhaltenen Harzöle überträgt und eine neuerliche Rektifikation der Destillate erfordert, versuchte man den Säuregehalt schon bei der ersten Destillation (des Kolophoniums) durch Bindung an Basen zu verringern. Zusätze von Kalkmilch sind technisch unzweckmäßig, während eine Zugabe von Zinkstaub in einer Menge von 10% des Kolophoniumgewichts wesentlich säurefreiere Harzöle ohne Veränderung ihrer Eigenschaften ergibt. Die so destillierten Harzöle stellen ein Gemisch mehrerer Fraktionen dar, deren Trennung, Reinigung und Desodorierung durch Behandeln mit Säuren, Salzlösungen, Laugen, Bleioxyden oder durch wiederholte fraktionierende Destillation im Vakuum erfolgt.

Die ungereinigten Harzöle sind dünnflüssig bis sirupartig dicke, meist trübe Flüssigkeiten von unangenehmem, harzartigem Geruch und bläulicher Fluoreszenz (Blauöle). Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in 90proz. Alkohol, reagieren meist sauer und verbinden sich mit Basen. Destilliert man Harzöle, so erhält man bei etwa 110° ein farbloses flüchtiges Öl (Harznaphtha), bei 240° geht das ebenfalls farblose Retinol (Harztran) über und bei 325° das Resisterin, das weiße, wasserunlösliche Krystallplättchen bildet und ebenso wie die beiden vorhergehenden Fraktionen in Alkohol, Äther und äthertischen Ölen leicht löslich ist. Unter Druck destilliert geben Harzöle unter teilweiser Verkohlung Cymole und deren Derivate, Phenanthren und Methylphenanthren. Alle reinen Harzöle haben sehr geringes Sauerstoffabsorptionsvermögen, trocknen deshalb an der Luft, selbst in dünnen Schichten, erst nach Tagen und Wochen.

Als Nebenprodukte der trockenen Destillation des Kolophoniums entstehen Sauerwasser, Harzessenz (Pinolin), flüssiger Teer und feste, pechartige Rückstände. Die Verwertung dieser Abfallprodukte ist wirtschaftlich wie technisch von größter Bedeutung.

Das Sauerwasser besteht aus einer verdünnten Lösung von Essigsäure, die durch Neutralisieren mit Kalk oder Eisenoxyd auf Acetate verarbeitet wird. Ersteres geht in die Essigsäurefabriken; essigsaures Eisen dient zur Schwarzfärbung von Leder.

Wegen der leichten Brennbarkeit der Harzessenz, deren Flammpunkt sehr niedrig liegt, ist die Sammlung dieses Nebenprodukts schon aus Betriebssicherheitsgründen geboten. Zum Absitzenlassen des Wassers läßt man die Essenz in Bütten stehen; hierauf folgt fraktionierende

Destillation, teils über ungelöschtem Kalk und Soda, teils über Schwefelsäure und Kaliumchlorid, die Öle von verschiedenem Aussehen, Flüssigkeitsgrad und gemildertem Geruch ergibt. Das rektifizierte Pinolin bedarf zur weiteren Reinigung und Geruchsverbesserung noch einer Waschung mit 40gräd. Natronlauge bei 80—100° C, dann mit Schwefelsäure von 66° Bé bei 15—45° und zuletzt mit lauwarmem Wasser. Nach 2—3maliger Wiederholung dieses Auswaschens resultiert völlig wasserhelles Pinolin vom spez. Gewicht 0,865; sein nicht unangenehmer aromatischer Geruch kann weiter durch Zusatz echten Terpentinöls verbessert werden. Die so gereinigte Harzessenz ist dem Handelsterpentinöl völlig ähnlich und kann ohne Bedenken an Stelle des echten Terpentinöls verwendet werden.

Der in der Destillationsblase zurückbleibende Rückstand von Teer und Pech ist je nach Reinheit und Färbung des verarbeiteten Kolophoniums ein dunkelgefärbtes, weich bis festes, asphaltähnliches Produkt.

Durch Destillation des sog. flüssigen (Sulfat-) Harzes unter Druck erhält man, je nach der Konsistenz der Destillate, nach evtl. Entfernung der leichtflüchtigen Anteile Schmier-, Brenn- oder Leuchtöle. **(Norw. P. 31 007 von 1918.)**

78. Einzelverfahren der Harzölgewinnung und -reinigung.

Künkler, A., Harzöl und Harzprodukte. Selbstverlag, Heidelberg-Rohrbach 1905.

Über die Gewinnung des Harzöles durch Destillation des Kolophoniums und seine Verwendung in der Industrie der Wagenfette und Buchdruckfarben, als Surrogat für Leinöl siehe **C. Häussermann, Württemberg. Gewerbebl. 1879, 57 u. 66.**

Die rektifizierten Harzöle des Handels heißen Codöle. Sie sind hellgelb, mit äußerst schwacher bläulicher Fluoreszenz.

Zur Gewinnung des Harzöles zersetzt man das Kolophonium, den harzartigen Rückstand der Terpentinöldestillation auf pyrogenem Wege in der Weise, daß man den Harzbalsam entweder auf freiem Feuer oder wie es jetzt fast ausschließlich geschieht, mit gespanntem Wasserdampf destilliert. Man erhält in letzterem Falle in 15—30% Ausbeute ein dünnflüssiges Harzöl, und ein sehr helles Harz, das zur Gewinnung von Gas und Ölen weiterdestilliert wird. Bei Verwendung überhitzten Wasserdampfes von 400° erhält man bei etwa 130° 11—12% leichte Öle (D. 0,890) und von da bei Steigerung der Temperatur von 10 zu 10° auf 350—360° neben 5½% säurehaltigem Wasser, 5% Gas und 18½% Pech, etwa 10½% schwere Öle (D. 0,930 und 0,940), deren Menge sich steigern läßt, wenn man die Destillation bis zur Gewinnung von Koks weitertreibt. Die Öle werden dann rektifiziert, mit Säuren oder Laugen gewaschen und evtl. gebleicht und stellen dann Produkte mit der Dichte zwischen 0,890 und 0,990 dar, die stets über 200° sieden, sich in Chloroform und in Eisessig leicht lösen und die sich, wenn sie nicht absolut rein und neutral sind, an der Luft leicht, schneller als Terpentinöl oxydieren, besonders wenn geringe Mengen Harzsäure vorhanden sind, die man ihnen mit Natronlauge entziehen kann. Man unterscheidet Harzessenz oder Pinolin von Siedepunkt 108—150°, helle Öle von der Dichte 0,891—0,895, die in Mischung mit Mineralölen als Schmieröl dienen, ferner blaue dunkle Öle vom Siedepunkt gegen 300° und der Dichte 0,895—0,935 und schließlich grüne Öle von der Dichte über 0,935. Weitere Umsetzungen dieser Öle, besonders mit Säuren, ihre Zerlegung, Nachweis und Bestimmung beschreiben **L. Clément** und **C. Rivière in Mat. grass. 1909, 1631, 1655 u. 1694.**

Apparate zur fraktionierten Destillation des rohen Fichtenharzes und weiter des aus ihm so gewonnenen Harzöles, das sich zusammensetzt aus 5% Sauerwasser und Pinolin, 11,2% leichtem blonden Harzöl vom spez. Gewicht 0,869, 52% schwerem blauen Harzöl vom spez. Gewicht 0,929, 10,2% grünem Tranöl, spez. Gewicht 0,940, 16% Pech und 5,6% Gas sind in **Chem. Apparatur 1, 113** beschrieben.

Über Terpentinöl-(Harzöl)gewinnung durch fraktionierte Destillation der Coniferenharze, um sie von den leichtflüssigen Anteilen zu befreien, dann durch Destillation im Kohlensäurestrom zur Befreiung von Wasser und Alkoholen, Harzöl usw. und schließlich durch Destillation im Vakuum, solange noch Terpentinöl (Harzöl) entweicht, siehe **D. R. P. 39 940.**

Nach **E. P. 13 128/1910** gewinnt man das Harzöl auch durch Destillation des Holzes harzreicher Coniferen bei Gegenwart von Alkali und Wasser. Wenn das gesamte Terpentinöl übergegangen ist, trocknet man die zurückgebliebene Harzseife und destilliert sie.

Zur Gewinnung von einheitlichem viscosem Harzöl aus Harzen erhitzt man diese bis zum Aufhören der Blasenbildung mit sirupöser dreibasischer Phosphorsäure auf 360°. Das Produkt riecht nur schwach, braucht nicht weiter gereinigt zu werden und siedet konstant bei 350°. Die Phosphorsäure läßt sich wieder verwenden. **(D. R. P. 210 830.)**

Nach **D. R. P. 338 036** behandelt man zur Herstellung von reinen Harzölen Harze oder unreine Harzöle unter Zugabe dreibasischer Phosphorsäure, jedoch in Gegenwart eines Lösungsmittels, in gelinder Wärme.

Technische und Kalkulationsangaben über Kopalöl, insbesondere das neuseeländische Kauriharzöl, bringt **Andés in Farbenztg. 1921, 92.**

Die Reinigung rohen Harzöles durch eine Art Cracke-Prozeß (Eintropfenlassen in eine glühende mit Kupferdrehspänen oder Bimsstein beschickte Retorte), ferner die Destillation des mit Alkali-

lauge vorbehandelten Harzöles und die Nachbehandlung des Produktes durch Schütteln mit Salpetersäure sind in **Dingl. Journ. 142, 297** beschrieben.

Zur Gewinnung von reinem Harzöl, das nicht den unangenehmen holzteerähnlichen Geruch zeigt, verseift man das in ihm enthaltene den Geruch bedingende Kolophonium mit Ätznatron, entfernt aus der Lösung durch gelindes Erwärmen die leichtflüchtigen Bestandteile und oxydiert gleichzeitig durch Einblasen von Luft die die Fluoreszenz des Harzöles verursachenden Stoffe, siedet dann die Masse längere Zeit mit Wasser, salzt die Harzseife aus, wäscht das rohe Öl mit Wasser und oxydiert es in flachen Schalen an der Luft. **(W. Kelbe, Chem.Ind. 1879, 432.)**

Zur Reinigung von rohem Harzöl destilliert man das Rohmaterial nach **D. R. P. 26 026** im Vakuum, kocht das Destillat mit Natronlauge und leitet warme Luft ein.

Zur Reinigung und Geruchlosmachung von Harzölen behandelt man das raffinierte Produkt einige Stunden bei 70—80°, dann bei Temperaturen über 100° mit Luft oder Ozon. Die Raffination selbst erfolgt mit Ätzkalk oder Natronlauge oder mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure oder mit oxydierenden Substanzen (Salpetersäure oder Superoxyde). Das Produkt eignet sich als Schmieröl, für die Wollschmälzöl- und Riechstoffabrikation und zur Darstellung pharmazeutischer Präparate. **(C. Lüdecke, Seifens.-Ztg. 1910, 1377.)**

Das nach **D. R. P. 163 446** geübte Verfahren (vgl. auch **D. R. P. 171 379)**, ausgedehnt auf Birken- und Buchenholzteer) läßt sich auch auf Harzöle anwenden, die ebenfalls bei 100° mit Luft oder Sauerstoff bis zur Löslichkeit des Rückstandes in verdünnten Alkalilaugen behandelt, ölige und wässerige Destillate liefern, die als Ersatzmittel für Terpentinöl und für andere technische, auch medizinische Zwecke in Betracht kommen. Bei genügend langer Luftbehandlung kann man auch feste verseifbare Körper gewinnen. **(D. R. P. 175 633.)**

Da die Harzseifen ihres unangenehmen Geruches wegen für manche gewerbliche Zwecke nicht verwendbar sind, verarbeitet man statt der Harzöle selbst ihre Sulfierungsprodukte, die man durch Behandlung der Öle mit Oleum bei 15° oder mit konzentrierter Schwefelsäure bei 100°, nach üblicher Aufarbeitung mit Wasser und Kochsalzlösung und Abtrennung der Sulfone und Sulfonsäuren durch Ätherextraktion der Salze gewinnt. **(D. R. P. 65 850.)**

Zur Gewinnung zähflüssiger Harzöle, fettartiger Körper und eines für Lackierzwecke geeigneten Peches destilliert man dünnes Harzöl vom Siedepunkt 200° aufwärts unter Rückfluß im Luftstrom der 10—25% hochüberhitzten Wasserdampf enthält, evtl. bei Gegenwart eines Katalysators, bis das Harzöl fest geworden ist. Die übergehenden niederen Fraktionen gehen in den Betrieb zurück, das erhaltene Pech wird durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf allein in drei Produkte verschiedener Konsistenz zerlegt. **(D. R. P. 336 253.)**

79. Hartharze: Kopal.

Deutschl. Kopal $^1/_2$ 1914 E.: 25126; A.: 3 267 dz.

Über den Kaurikopal und seine Gewinnung in Neuseeland siehe **F. Fritz, Chem. Rev. (Umschau 1919, 127.**

Die Kopale und Kopallacke, die Eigenschaften der einzelnen Handelssorten und ihre Verwendbarkeit bespricht **A. Zucker** in **Pharm. Ztg. 1898, 848**; vgl. **E. Stock, Farbe und Lack 1912, 14.**

Über Naturharze, namentlich die Spritlöslichkeit der verschiedenen Kopalsorten, siehe **Simion** in **Chem.-Ztg. 1923, 141.**

Als Kopale bezeichnet man natürliche, relativ harte, recent-fossile Harze von hohem Schmelzpunkt, deren hauptsächlichsten Vertreter nach **Wiesner** die südafrikanischen (Sansibar, Mozambique, Madagaskar), die Manilaarten und die südamerikanischen Kopale sind.

Kaurikopal ist als fossiles, australisches Harz an Härte wesentlich jenen Kaurikopalsorten überlegen, die aus der heutigen Kaurifichte auf üblichem Wege durch Verwundung des Stammes, Sammeln und Trocknen des ausgeflossenen Harzes an der Sonne oder durch Erhitzen über Feuer (hellgelb bzw. dunkelrötlich) gewonnen werden. Die besten Sorten des Kaurikopals werden in der Lackfabrikation, die minderwertigen ebenso wie de rStaub bei der Linoleumfabrikation verwendet. **(F. Fritz, Seifens.-Ztg. 41, 1197.)**

Über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kopale, ebenso wie über ihre Verwendung berichtet **Bottler** in **Chem. Rev. 1906** oder **1907, 1, 51** u. **71.** Daselbst findet sich auch eine Härteskala der verschiedenen Handelskopale, beginnend mit dem Kopal von Sansibar und endigend mit dem weichen jungen Sierra-Leone- und dem Hymeäa-Kopal, ferner eine Löslichkeitstabelle, aus der hervorgeht, daß Sansibar-Kopal am schwersten, weißer Angola-Kopal am leichtesten löslich ist. (Vgl. **[133]**.) Über den fossilen Java-Kopal vgl. die Angaben von **K. Dieterich** in **Helfenb. Ann. 1906, 33.**

Je nach ihrer örtlichen Herkunft (von der sie den Namen tragen) und pflanzlichen Zugehörigkeit schwanken Aussehen und Zusammensetzung der Kopale, ihre Farbe wechselt zwischen hellgelb-grün-tiefbraun; sie sind von muscheligem Bruch, haben die Härte etwa 2, ihre Säurezahl ist die des Schellacks, ihr spez. Gewicht beträgt 1,062—1,149. Die Kopale erweichen zwischen 77—158° C, schmelzen bei 115—360° C. Harter Kopal schmilzt bei 340° und destilliert bei 360°, halbharter Kopal schmilzt bei 180° und destilliert bei 230°.

Die harten Kopale sind in Äther, Alkohol, Terpentinöl usw. kaum, leichter in Terpineol und Epichlorhydrin löslich, die weichen Kopale nähern sich in ihren Löslichkeitseigenschaften den Weichharzen.

Nach dem bloßen Schmelzen lösen sich die Kopalarten weder in der Wärme noch in der Kälte in Terpentinöl auf, erst wenn sie durch höhere Temperatur eine gewisse Zersetzung erlitten haben, sind sie löslich, und zwar fand **Violette**, daß man auf mindestens 360° erhitzen muß, wobei der Kopal etwa 25% an Gewicht verliert; ein dieser Temperatur unterworfener Kopal ist zur Darstellung eines schönen Firnisses am geeignetsten; über 360° erhitzt, werden die Kopale dunkler und löslicher, liefern aber um so dunkler gefärbte Firnisse. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1868, 143 u. 408.)**

Durch diesen Vorgang erhält man sog. Kopalkolophonium, das, in Terpentinöl gelöst und mit Leinölfirnis gemischt, industriell außerordentlich vielseitig verwertet wird, da diese Kopallacke sehr feste, elastische glänzende Überzüge geben. Ferner finden Kopale zur Herstellung gewisser Druckfarben für Bronzedruck, Celluloid- und Tondruck, als Firniszusatz und Zusatz zu lithographischen Kreiden und Tuschen Verwendung.

Die Kopallacke können jedoch auch direkt durch Auflösen des Harzes in den heißen Fettsäuren trocknender Öle erhalten werden; die Lösungen sind dann mit beliebigen Mengen von Terpentinöl verdünnbar. Charakteristisch für die Hartkopale ist ihre Unlöslichkeit in Spiritus, während die weichen Harze mit Alkohol häufig klebrige Lacke liefern. Ausführliche Angaben über das Lösen der Kopale finden sich im Abschnitt „Lacke" **[133]**.

Zum Entrinden von Bernstein und Kopal behandelt man die rohen Stücke nach **D. R. P. 64 404** einige Minuten in roter, rauchender Salpetersäure, nimmt sie dann aus der Flüssigkeit heraus und läßt sie trocknen, so daß sich die Stücke mit einer hellgelben Kruste überziehen. Dann legt man sie in eine 10proz. Lösung von Ätzlauge oder Ammoniak, wäscht den dunkelbraunen Schlamm nach Entfernung der Lauge mit kaltem Wasser ab, behandelt evtl. zur völligen Reinigung auch der Risse und Poren von dem dunklen braunen Schlamm mit 1—5proz. schwefliger Säure oder Essigsäure nach und wäscht schließlich aus.

Vorrichtung und Verfahren zur Reinigung von Kauri und anderen Gummiarten mittels des Sandstrahlgebläses sind in **D. R. P. 277 978** beschrieben.

Zwei neue Verfahren, und zwar zur völligen Befreiung des Kaurikopals vom anhaftenden Schmutz und zur besseren Ausbringung des Öles, das in der den Kopal umgebenden Erde enthalten ist, sind in **Chem. Trade. Journ. 1918, 426** beschrieben.

80. Bernstein.

Der aus fossilem Coniferenharz bestehende, hauptsächlich von der Ostseeküste stammende Bernstein stellt vermutlich den stabilen Zustand her, den man aus den labilen Naturprodukten von Art der Balsame und Harze durch Entziehung des kolloid gebundenen Wassers erhalten kann. Erst diese völlige Abwesenheit von Wasser verwandelt die Materie in den toten Zustand, dadurch, daß eine weitere Umwandlung der Harze nicht mehr erfolgen kann. **(L. Paul, Kolloid-Z. 1919, 95 ff.)**

Der Bernstein bildet kantige oder rundliche Stücke von durchscheinender gelbweißer bis grüner Farbe mit muscheligem Bruch; sein spezifisches Gewicht ist 1,08, seine Härte 2—3. Sein Schmelzpunkt liegt je nach Herkunft bei 340—387°, entzündet brennt er mit leuchtender Flamme. Bernstein wird von Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff zu 20—25%, von Methyalkohol zu 13%, von Benzol zu 9,8% gelöst. Chemisch ist er ein Gemenge von etwa 28% alkohollöslicher freier Succinoabietinsäure, 2% ihres Borneolesters und 70% alkoholunlöslichen Bernsteinsäureesters des Succinoresinol; letzteres enthält bis zu 0,42% organisch gebundenen Schwefel.

Zur Erhöhung seiner Löslichkeit wird Bernstein ähnlich wie die Kopale geschmolzen, wobei das unangenehm stechend riechende grünliche Bernsteinöl, Bernsteinsäure, Kohlensäure, Wasser usw. entweichen und als Rückstand das gleichmäßig dunkelgefärbte Bernsteinkolophon zurückbleibt. Letzteres ist besonders in Leinöl und Leinölfirnis gut löslich und dient zur Bereitung der in der feineren Illustrationsfarbendruckerei verwendeten Firnispräparate.

Die Verarbeitung des rohen Bernsteines erfolgt, soweit es sich nicht um direkt schleif- und polierbare Einzelstücke handelt, nach **A. Böhm, Techn. Rundsch. 1908, 846** ausschließlich durch den Preßprozeß, d. h. der auf verschiedene Weise gereinigte und mit Farbzusätzen versehene Rohstoff wird bei 250° unter einem Druck von 3—400 Atm. gepreßt. — Vgl. **[94]**.

Um kleine Rohbernsteinstücke von Verunreinigungen zu befreien (Schwefelkies, Sand, Staub) und sie zum Pressen geeignet zu machen, werden sie mehrfach in Laugen und wässerigen Salzlösungen von verschiedenem spezifischem Gewicht geschlemmt, gewaschen, getrocknet und unter Erwärmung zu hornähnlichen, politurfähigen biegsamen Preßbernsteinmassen zusammengepreßt. Vgl. **Ö. P. 45 598 46 088** und **46 084. (D. R. P. 222 162.)**

Zum Färben des natürlichen Bernsteins muß man nach **Drechsl.-Ztg. 1911, 298** Flüssigkeiten verwenden, die über 200° sieden, so daß der betreffende Farbstoff daher hitzebeständig sein muß (Drachenblut, Alizarin, Purpurin, Indigo). Als Lösungsmittel kommt in erster Linie das Leinöl in Betracht. Man verfährt in der Weise, daß man das zu färbende Bernsteinstück neben dem Thermometer in das Bad einhängt, dieses langsam auf etwa 200° anwärmt und dann auf Zimmertemperatur abkühlen läßt. Man färbt: Licht- bis Dunkel-Rötlichbraun mit Drachenblut; Hochgelb mit Alizarin, Orangegelb mit Purpurin, Licht- bis Dunkelgrün,

Dunkelblau bis Schwarz mit Indigo, und zwar braucht man für Lichtgrün 0,25 Tl. Indigo, für Dunkelgrün 0,5 Tl., für Dunkelblau 1 Tl. und für Schwarz 4—5 Tl. Indigo auf 100 Tl. Leinöl. Die letzteren Lösungen dürfen nur einmal verwendet werden, da sich ebensowohl Leinöl als auch Indigo bei der hohen Temperatur verändern, letzterer sublimiert auch zum Teil weg. Um Bernsteinstücken fluorescierende Töne zu verleihen, werden die Stücke längere Zeit in Leinöl, das 1 Tl. feingepulverten Asphalt enthält, auf 200° erhitzt. Nachträglich erwärmt man die Stücke, die zunächst nur schwache Fluorescenz zeigen, nochmals in einer Mischung von 100 Tl. Leinöl und 0,1 Tl. Indigo.

Zum Kleben von Bernstein empfiehlt **Ph. Rust** in **Bayer. Ind. u. Gew.-Bl. 1875, 127** die Anwendung einer konzentrierten Lösung von hartem Kopal in Äther.

Bernsteinstücke werden nach **Polyt. Zentr.-Bl. 1858, 224** dadurch fest aneinander gekittet, daß man die Bruchflächen mit Kalilauge befeuchtet, hierauf erwärmt und fest aneinanderdrückt; die Verbindung soll so vollständig erfolgen, daß keine Spur von der Trennungsfläche zu erkennen ist.

Bernsteinstücke lassen sich, in siedendem Wasser erweicht, langsam und vorsichtig biegen. **(Polyt. Notizbl. 1868, Nr. 5.)**

81. Gummiharze: Schellack allgemein, Ocotillawachsprodukte, Myrrhenharz.

Deutschl. Weich-(Gummi-)harz 1/2 1914 E.: 20 834; A.: 5 546 dz.
Deutschl. Gummilack 1/2 1914 E.: 5 978; A.: 1 022 dz.
Deutschl. Schellack 1/2 1914 E.: 19 433; A.: 7 107 dz.

Über den Schellack, seine Entstehung, Verarbeitung und Untersuchung siehe **H. Wolff, Chem.-Ztg. 1922, 265.**

Die Ergebnisse seiner neusten Forschungen auf dem Gebiete der Wachs-, Harz- und Farbstoffbildung bei den Cocciden brachte **Tschirch** auf der **Hundertjahrf. d. Naturforsch. u. Ärzte, Leipzig 1922.**

Über Schellack und seine Nebenprodukte, die Gewinnung beider und ihre Verwertung, auch jene der Rückstände, die einen hohen Prozentsatz an Eiweiß enthalten und am Orte der Erzeugung als Futtermittel für Wasserbüffel dienen, die Verarbeitung der holzartigen Rückstände zu Schmuckgegenständen und über die Möglichkeit, die Verbreitung des Lackinsekts (Tachardia lacca) durch künstliche Nachhilfe zu unterstützen, berichtet **E. Sommerfeldt** in **Farb.-Ztg. 22, 37.**

Untersuchungsergebnisse über Schellack veröffentlicht **H. Wolff** in **Farbenztg. 18, 1500.**

Das im täglichen Leben unter dem Namen Schellack bekannte Produkt wird aus einem Pflanzenharz, dem Stocklack, dargestellt. Dieses Harz bildet sich infolge des Bisses der weiblichen Lackschildlaus (Coccus lacca) auf den jungen Blattstielen und Zweigen verschiedener tropischer Pflanzen (Ostindien, Mollusken, Bengalen); seine Entstehung scheint auf der Umbildung des pflanzlichen Harzflusses durch den Tierorganismus zu beruhen. **[68]** Aus dem rohen Stocklack werden die verschiedenen Sorten wie Körnerlack, Blocklack und Schellack hergestellt; das Rohprodukt ist von lichtbrauner bis dunkelroter Farbe, seine Dichte 1,14; es besteht durchschnittlich aus 74,5% Harz, 6,5% Farbstoff, 6% Wachs, 9,5% Verunreinigungen und 3,5% Wasser. Unter Körnerlack versteht man den durch Waschen mit kaltem Wasser größtenteils entfärbten Stocklack von erbsengroßem, unregelmäßigem Korn und mattglänzender rötlichgelber Farbe. Geschmolzen in Form runder oder ovaler Scheiben wird er als Blocklack gehandelt. Zur Gewinnung des eigentlichen Schellacks wird der rohe Stocklack durch Auskochen mit schwacher Sodalösung möglichst vom Farbstoff befreit, die leichter schmelzbaren Harze steigen an die Oberfläche, während die unschmelzbaren Anteile am Boden bleiben. Der Schellack wird abgeschöpft und auf Pisangblättern ausgebreitet. Durch Behandlung dieses Rohschellacks mit Terpentinöl oder Benzin kann man das Schellackwachs aus dem Produkt extrahieren und für sich verwenden. Klumpenlack ist Schellack, der während des Transportes unter dem Einfluß höherer Temperaturen zusammengebacken ist. Die Ursache des leichten Erweichens der Schellackmasse ist übrigens häufig in ihrer Verfälschung mit Kolophonium zu suchen.

In **Seifens.-Ztg. 1911, 725** berichtet **F. Daum** über die Fabrikation des Rubinschellacks. Als Ausgangsmaterial dienen der dunkle Stocklack oder Abfallprodukte der Blätterschellackfabrikation, die man beim Wasch- und Schmelzprozeß erhält. Das Material wird in alkoholischer Lösung warm filtriert und der Alkohol abdestilliert, worauf man das Produkt trocknet und zu Platten walzt. Um die Überhitzung des Lackes beim Abdestillieren zu verhindern, fügt man 10—15% Kolophonium hinzu und erhält dann einen Rubinschellack, der bei richtiger Aufbereitung vollkommen klar, ohne Wolken spritlöslich ist, einen harten Bruch hat, sich in boraxhaltigem Wasser völlig klar löst und beim Aufstrich oder bei Verwendung in Appreturen schnell und hart trocknet.

Dunklere Schellacksorten erhält man auch durch direktes Schmelzen des gefärbten Rohprodukts bei 140—150° C; hellere Ware wird nach Entfernung des rotbraunen Farbstoffs durch Bleichen mit Chlor, schwefliger Säure usw. als der teuere höhergeschätzte weiße, seidenglänzende Stangenschellack hergestellt.

Der im Handel befindliche Diana - Schellack ist ein minderwertiges kopalartiges Schellacksurrogat, das zum Steifen der Hüte Verwendung finden kann.

Lösungsmittel für Schellack sind Äthyl-, Methyl-, Amylalkohol, Eisessig, Borax-, Sodalösung und Kalilauge; teilweise löslich ist er in Chloroform, Äther, Aceton, Benzol, fast unlöslich in fetten Ölen, Äther, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl.

Zur Erkennung der zahlreichen, u. a. mit dem minderwertigen Kolophonium hergestellten Ersatzprodukte und Verfälschungen von Schellack dient seine relative Schwerlöslichkeit in Petroläther, der 1—2% Schellack, dagegen 90% Kolophonium aufnimmt, ferner der Schellack kaum lösende Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Auch die bedeutende Erhöhung der für Naturschellack zwischen 60—65 liegenden Säurezahl, d. h. der Anzahl Milligramm Kalilauge, die die freie Säure von 1 g Substanz bei der Titration bindet (für Kolophonium beträgt sie 157—176), gibt ein Mittel zur untrüglichen Erkennung solcher Verfälschungen an.

Seine Hauptverwendung findet der Schellack bekanntlich in der Lack- und Firnisindustrie zu Kitten, Polituren, Siegel- und Spirituslacken usw.

Zur Gewinnung eines schellackartigen Produktes aus Ocotillawachs, das bisher nur zu Arzneizwecken diente, behandelt man die Pflanze in trockener Wärme und extrahiert, wenn die Feuchtigkeit entfernt ist das Schellackprodukt mit geeigneten Lösungsmitteln, wobei eine harte, grüne Zellenmasse zurückbleibt. **(D. R. P. 216 792.)**

Über das Myrrhenharz (Einbalsamierungsmittel der Alten) und dessen wirksame heilkräftige Substanz das Burseracin, das ungiftig ist und hautbildend wirkt, so daß es zur Herstellung von Haarpräparaten, Kopfwaschflüssigkeiten und Schuppenwässern besonders geeignet ist, siehe **W. v. Bolton, Zeitschr. f. Elektrochem. 1908, 211.**

Zur Aufarbeitung von Gummiharzen der Olibanumarten destilliert man das Rohmaterial trocken und extrahiert den Rückstand nach der Behandlung mit höher siedenden Extraktionsmitteln, mit Dichloräthylen oder anderen niedrig siedenden Lösungsmitteln, die nur die Harzsubstanz lösen. Durch die so bewirkte Beseitigung schädlicher Stoffe erhält man ein Harz, das harte, durchsichtige, glänzende und schnell trocknende Anstriche von hoher Wasserbeständigkeit liefern. **(D. R. P. 302 825.)**

82. Schellack lösen, klären, (reinigen), wiedergewinnen.

In **Chem.-Ztg. Rep. 1911, 116** findet sich das Referat über eine Arbeit von **Ch. Coffignier** über die Löslichkeit dreier Schellacksorten in verschiedenen Lösungsmitteln: Tetrachlorkohlenstoff, Terpentinöl, Benzol und Äther stehen als Lösungsmittel für Schellack an erster Stelle.

Gebleichter Schellack löst sich leicht in Alkohol, wenn man ihn vorher einige Zeit mit Äther digeriert. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1870, 429.)**

In **Farbe und Lack 1912, 378** wird darauf hingewiesen, daß Schellack vor seiner Lösung in Spiritus zuerst einige Tage fein zermahlen in dünner Schicht ausgebreitet an der Luft liegen muß, um ihn zu trocknen. Nur dadurch soll es möglich sein, bei frischem Schellack klare Lösungen zu erzielen.

Um Schellack zu lösen, bindet man die Stücke nach **Sprechsaal 1911, 201** in einen starken Leinwandbeutel, zerklopft seinen Inhalt mit einem Hammer, übergießt den Beutel mit 95proz. Spiritus und läßt warm stehen. In 24 Stunden ist der Schellack gelöst.

Zur schnellen Bereitung einer Schellacklösung teigt man Schellackpulver mit wenig Spiritus an und schüttelt zuweilen durch. Der Brei verdickt sich anfangs, wird dann dünner, flüssig und bildet nach etwa 8—12 Stunden eine sirupdicke, ganz gleichmäßige, nicht mehr absetzende Flüssigkeit, der man den noch fehlenden Spiritus hinzusetzt. **(Dingl. Journ. 180, 79.)**

Nach **D. R. P. 67 971** ist ein geeignetes Lösungsmittel für Schellack ein Gemenge von Benzin und Benzol mit einem geringen Prozentsatz Methyl- oder Äthylalkohol.

Schellack soll sich nach Angaben in **A. P. 345 202** und **345 203** dadurch in eine wasserlösliche Produkt überführen lassen, daß man den Gummilack in Schwefelsäure löst und mit Wasser wieder ausfällt.

Nach **D. R. P. 263 350** gewinnt man reine Harze aus Harzgemengen oder Rohharzen auf Grund der Eigenschaft 60grädiger Schwefelsäure als bloßes Harzlösungsmittel zu dienen, während niedrigergrädige Schwefelsäure wirkungslos ist und 66grädige die Harze chemisch verändert. Man digeriert z. B. 100 Tl. Stocklack mit 200 Tl. 60grädiger Schwefelsäure bei 30° unter Erneuerung der Säure so lange, als diese noch etwas aufnimmt, fällt die schwefelsaure Lösung mit Wasser, filtriert nach 24 Stunden und wäscht das Harz mit Wasser neutral. Die Rückstände werden durch Ausschmelzen aufgearbeitet, die verdünnte Säure wird durch Zusatz stärkerer wieder für denselben Zweck verwendbar gemacht.

Ähnlich verhalten sich auch andere Harze z. B. jene der Torf- und Kohlenschwelung, die bei der Behandlung mit den bekannten Lösungsmitteln sog. Montanwachs liefern. Während bei den üblichen Reinigungsverfahren dieser Erdwachse mit konzentrierter Schwefelsäure die Wachsteile nachteilig verändert wurden, erhält man hier dunkelrote bis braune Lösungen, aus denen durch vorsichtigen Wasserzusatz das filtrierbare Harz abgeschieden wird. **(D. R. P. 263 350.)**

Über Schellack-Ammoniaklösungen, ihre Herstellung und Verwendung, siehe **C. Puscher, Dingl. Journ. 191, 174.**

Um Schellack zu lösen, übergießt man das Harz im Wasserbade zuerst mit kochendem Wasser und fügt dann sehr langsam unter ständigem Rühren Ammoniak zu. Zuviel Ammoniak färbt die Lösung braun, zu wenig Ammoniak löst nicht genügend. Die nach dem Erkalten filtrierte Lösung hält sich sehr lange. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1872, 80.)**

Löst man den Schellack zuerst in Soda, entfernt das Wachs, fügt dann für 1 kg in 20 l Wasser gelösten Schellacks 300 g in wenig Wasser gelöstes Ätznatron zu und kocht 15 Minuten, so erhält man beim folgenden Ansäuern nicht mehr hartes, sondern klebriges Harz, das beim Ausschütteln mit Äther von ihm aufgenommen wird und nach dessen Verdampfung als sog. roher, flüssiger Schellack zurückbleibt. Gemenge dieses Produktes mit unverändertem Harz, wie man sie erhalten kann, wenn man eine Ursprungslösung in zwei Teile teilt, den ersten wie geschildert verarbeitet und das erhaltene Harz mit dem zweiten Teil der Lösung verrührt, zeigen eigenartige physikalische Eigenschaften insofern, als das erhaltene Harz plastisch ist, sich ohne zu kleben kneten und zu dünnsten Fäden und Häuten ausziehen läßt. Diese Eigenschaft behält der plastische Schellack monatelang, ehe er an der Oberfläche beginnend, allmählich erhärtet. Beim Erhitzen geht diese Umwandlung rasch vor sich. **(R. Benedikt** und **E. Ehrlich, Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 237.)**

Zur Herstellung dauernd unveränderlicher Schellackpräparate bringt man 100 kg Schellack, den man aus alkalischer Lösung wie gewöhnlich mit Säure gefällt und möglichst vom Wasser befreit hat, in eine Lösung von 30 kg Borax in 30 kg Wasser. Der Schellack löst sich beim nun folgenden Kochen; man dampft die durchscheinende Masse ein, bis sie auf eine ebene Fläche ausgegossen, in kurzer Zeit zu einer harten, durchsichtigen Platte erstarrt. Das Filtrieren der alkoholischen Lösungen und folgendes Verdunsten bringt Verluste mit sich, das Ausfällen des Schellacks aus der Spritlösung durch Wasser führt zu einer weichen Ware und der aus alkalischwässeriger Lösung mit Säure ausgefällte Schellack enthält stets wässerige Einschlüsse, die mit der Zeit schädlich wirken. Diese Nachteile werden durch das vorliegende Verfahren behoben. **(D. R. P. 206 144.)**

Zur Herstellung fein verteilten Harzes wird es nach **Ö. P. Anm. 4685/07** im Gemenge mit Harzöl oder Harzsäure in kochendes, durch Casein schleimig gemachtes Wasser eingegossen.

Zur Vorbereitung von Schellack oder Storax für mikroskopische Zwecke entzieht man ihm nach **O. N. Witt** das Wachs erschöpfend mit Benzin, entfernt aus dem getrockneten Pulver das Harz mit stark überschüssigem Alkohol filtriert und bringt die Lösung auf die nötige Konzentration. Zur völligen Reinigung ist es nötig die verdünnte alkoholische Lösung zwecks Abscheidung geringer Mengen gelösten Lackstoffes monatelang kühl stehen zu lassen. Für vorliegenden Zweck eignet sich besonders der Isobutylalkohol. **(Zeitschr. f. wiss. Mikroskop. 1886, 196.)**

Nach **I. M. Eder, D. Ind.-Ztg. 1877, 394** setzt man einer gewöhnlichen Schellacklösung (1 : 6) in 90proz. Spiritus, um sie zu klären, die Hälfte des Schellackgewichtes kohlensaure Magnesia zu und erwärmt die Mischung auf 60°. Ein vollkommen befriedigendes Resultat erzielte Verfasser aber nur durch Ausschütteln mit Benzin und zwar bei Anwendung eines schwächeren Weingeistes zum Auflösen des Schellacks nach Entfernung des Schellackwachses, das die Trübung hervorruft.

Zum Klären von Schellacklösungen schlägt **Eder** ferner in **Dingl. Journ. 225, 500** vor, die Lösung mehrere Stunden mit Gips zu schütteln, worauf man die wasserhelle, klare Flüssigkeit abziehen kann. Die mit diesem Schellack erhaltenen Polituren sind allerdings etwas spröder, dagegen laufen die mit diesem so vorbehandelten Schellackfirnis bestrichenen Metallgegenstände nicht an.

Zur Reinigung des Stocklackes rührt man die durch ein 20-Maschensieb gegangenen Teilchen mit schwach alkalischem Wasser an, trocknet die Masse im Luftstrom und bringt sie in eine Zucker- oder Salzlösung, deren Dichte größer ist als jene des Wassers. Beim Absetzenlassen resultiert dann ein reines körniges Produkt, während die Verunreinigungen und das Staubharz suspendiert bleiben. **(E. P. 175 023.)**

Für die Herstellung sehr feiner Spirituslacke für photographische Zwecke und für Appreturen von Verbandgaze wird in **Seifens.-Ztg. 1911, 1145** u. **1177** empfohlen, einen besonders gereinigten sog. säurefreien Schellack zu verwenden, den man durch Ausfällen der alkalischen Bleichlösung (s. d.) mit Eisessig gewinnt; das Produkt wird durch Kochen mit Wasser von der Essigsäure befreit. Es empfiehlt sich, vor der Verwendung den Schellack noch einmal in fein gepulvertem Zustande mit destilliertem Wasser auszuwaschen.

Zur Klärung trüber Schellackfirnisse setzt man dem Firnis nach einem Referat in **Jahr-B. f. chem. Techn. 1885, 1140** 25% Benzin zu, schüttelt durch und entfernt nach Trennung der Flüssigkeiten das Benzin. Als vorbeugende Maßnahme wird empfohlen, den Schellack vor dem Lösen in Benzin mit Spiritus zu waschen.

Auch durch Kochen der alkoholischen Schellacklösung mit frisch ausgeglühter Tierkohle erhält man eine gebleichte, gereinigte Lackflüssigkeit. **(Polyt. Notizbl. 1852, 23.)**

Zur Wiedergewinnung des Schellacks aus Polierlappen extrahiert man diese nach **Techn. Rundsch. 1910, 54** zunächst in Extraktionsapparaten mit Alkohol und löst den Extraktionsrückstand nach Entfernung des Alkohols in der 10—15fachen Menge kochender, $1\frac{1}{2}$—2proz. wässeriger Sodalösung. Bei diesem Verfahren geht nur der Schellack in Lösung, während die Verunreinigungen sich zu Boden setzen und die klare Flüssigkeit nach Zusatz von Salzsäure die Schellackmassen ausscheidet. Nach Entfernung der auf der Flüssigkeit schwimmenden, durch die Soda verseiften oder öligen Bestandteile der Polierlappen werden die auf dem Filter gesammelten Schellackmassen gewaschen, umgeschmolzen und evtl. durch Umlösen in 92proz. Alkohol unter Zusatz von Kreide als Klärungsmittel weiter gereinigt.

Zur Gewinnung von Schellack aus Lösungen durch Verflüchtigung des Lösungsmittels destilliert man den größeren Teil des letzteren zunächst für sich ab, leitet dann Dampf ein, um den Rest des Lösungsmittels zu entfernen und erhält ein in der Farbe unverändertes Produkt, das vom Wachs und Lac-dye völlig frei ist und in geschmolzenem Zustande aus der Retorte abgezogen werden kann. **(D. R. P. 223 545.)**

83. Schellack (Harze) bleichen.

Zum Bleichen des Schellacks kann man sich der physikalischen Methoden bedienen, bei denen die Farbstoffe aus dem Lacke gelöst oder aus der Lösung des Schellacks durch Adsorption entfernt werden und der chemischen, die die beiden Farbstoffe des Stocklackes die Laccainsäure und das Erythrolaccin zerstören. Die chemischen Bleichverfahren beruhen fast ausschließlich auf der Einwirkung von Chlor oder unterchlorigsauren Salzen auf den Lack, der allerdings bei dieser Behandlung in seinen Eigenschaften zum Teil geschädigt wird. So ist z. B. der gebleichte Schellack weniger elastisch und weniger hart als der ungebleichte, er verliert auch allmählich seine Löslichkeit in Alkohol und enthält große Mengen Wasser, die selbst durch starkes Pressen nicht völlig entfernbar sind.

Nach der Bleichung des Schellacks mit unterchlorigsaurem Salz kann man statt der Salzsäure als Fällungsmittel zur Bereitung des sog. säurefreien Lackes auch Essigsäure verwenden, schmilzt auch dann das ausgefällte ausgewaschene Produkt mit Wasser aus und gießt es in Formen. Dieser Schellack enthält noch 30% Wasser, von dem er durch Trocknen (Auflösen in einem Lösungsmittel, Verdampfen und Ausrollen des Rückstandes zu Blättern) befreit werden kann. Trotz der Reinigung trüblöslich gebliebener Lack wird am besten durch Filtrierpapier filtriert. Nach längerer Lagerung schlecht löslich gewordener Schellack wird bei Gegenwart von etwas Borax oder Soda gelöst, deren Überschuß man durch Borsäure unschädlich macht. **(F. Daum, Seifens.-Ztg. 37, 885, 905 u. 930.)**

Der gebleichte Schellack wird verwendet als Metall- und Lampenlack, als Überzugslack und Politur für Etiketten bzw. Holz, als Strohhutlack für photographische Platten und Bilder, als Flaschenkapsellack und zur Herstellung von Kitt für Celluloid; auch wird er als Lederlack, zu hellen Hut- und Lederappreturen und zur Herstellung heller und zartfarbiger Siegellacke benutzt. In **Kunststoffe 4, 143 u. 164** erörtert **H. Wolff** die Untersuchung des gebleichten Schellacks und seine Bewertung.

In **Seifens.-Ztg. 1911, 1145** u. **1177** berichtet **Felix Daum** über Anwendung des säurefreien, gebleichten Schellacks.

Zur Entfärbung des Stocklackes wäscht man das Produkt am Orte seiner Bereitung (in Indien) mit schwach alkalischem Wasser solange, als dieses noch Farbe aufnimmt und trocknet den gewaschenen Lack in dünner Schicht, da er sonst zusammenklebt und in Gärung übergeht.

Zum Bleichen des Schellacks ohne Anwendung von Chemikalien setzt man seine mit Knochenkohle angeteigte alkoholische Lösung 14 Tage möglichst direktem Sonnenlichte aus, filtriert und verdünnt das Filtrat bis zur Politurlösungskonsistenz mit Sprit. **(Elsners Chem.-techn. Mitt. 1858/59, 114.)**

Durch häufiges Schütteln der alkoholischen Lösung des Stocklackes mit etwa 3% Blutkohle am Lichte läßt sich der Lack nach **Polyt. Zentr.-Bl. 1874, 71** jedoch nur unvollkommen bleichen.

Nach **D. R. P. 205 472** wird Schellack entfärbt durch Behandlung mit einer Emulsion von 300 l heißem Wasser und 6 kg Kokosfett (für 100 kg Stocklack). Man kocht, gießt den Schellack aus und löst ihn um die 4% Fett, die er annähernd enthält, zu entfernen, in der dreifachen Menge Weingeist. Fett und Schmutz setzen sich auf dem Boden des Gefäßes ab. Man dekantiert, filtriert und verdunstet das Lösungsmittel.

Zum Bleichen von Schellack leitet man Chlorgas mit einem großen Überschuß von Luft oder Dampf verdünnt in die alkalische oder alkoholische Lösung des Harzes so langsam ein, daß es nicht ausfällt. Man arbeitet z. B. mit 5 kg Rohschellack, 75 kg Soda, 100 l heißem Wasser und 1 kg, mit mindestens der 10fachen Menge Luft verdünntem Chlor, unter fortwährendem Rühren etwa 12 Stunden und dampft dann die Lösung im Vakuum ein oder fällt das gebleichte Harz mit Säure. **(D. R. P. Anm. G. 39 164, Kl. 22 h.)**

Zum Bleichen von Schellack verfährt man nach **M. Eder, Dingl. Journ. 225, 500** folgendermaßen: Man löst 10 Tl. vom Wachs befreiten Schellack und 4 Tl. Krystallsoda in 120—150 Tl. kochenden Wassers, filtriert und versetzt mit einer filtrierten Lösung von 10 Tl. 30proz. Chlorkalk und 10—12 Tl. Krystallsoda in 200 Tl. Wasser. Nach einigen Tagen fällt man mit Salzsäure den Schellack aus, sammelt die Brocken auf grober Leinwand, wäscht aus und schmilzt die Masse zusammen. Zu langes Verweilen des Schellacks in der sauren Chlorlösung ist schädlich, da er dann spröde und brüchig wird. Zur Entfernung des häufig immer noch vorhandenen gelblichen Stiches legt man die fertigen Zöpfe nochmals etwa 24 Stunden in die saure chlorhaltige Flüssigkeit, wobei sich die Schellackoberfläche mit einer weißen, zugleich schützenden Schicht bedeckt. Im Handel gibt es zwei Sorten gebleichten Schellacks: die in Spiritus klar lösliche enthält kein Wachs mehr, während die milchig-trüblösliche Ware während des Bleichungsprozesses nicht vom Wachs befreit wurde. Vielleicht sind aber auch noch vorhandene Chlorkalkteilchen die Ursache der schweren Löslichkeit in Spiritus, ebenso vielleicht auch langes Lagern oder die Verfälschung mit Kolophonium und anderen Harzen.

Das Schellackbleichverfahren mit Chlorkalk ist schon von **Sauerwein** in **Dingl. Journ. 167, 237** beschrieben. Vgl. **Wittstein, Dingl. Journ, 143, 467.**

Zum Bleichen von Schellack wird das Rohmaterial, der Knopflack, zuerst zerkleinert, worauf man den Farbstoff des Harzes durch Kochen mit Alkalilauge abscheidet, die filtrierte Schellacklösung mit Natriumhypochlorit bleicht, die Lösung verdünnt, das Harz mit Salzsäure ausfällt, filtriert, knetet, schließlich die Schellackstränhe mit einer wässerigen, verdünnten Lösung von schwefliger Säure nachbehandelt, trocknet und mahlt. **(Seifens.-Ztg. 41, 1053.)** Das Produkt ist in Alkohol klar löslich. Vgl. **J. C. Umnej, Phot. Wochenbl. 1905, 487.**

Die Schellackbleichmethoden sind in **Seifens.-Ztg. 1914, 1053** zusammengestellt.

Zum Bleichen von Harzen leitet man in ihre 70—80° warme Lösung in einem organischen Lösungsmittel nach evtl. vorheriger Neutralisation (wenn ein saures Aldehydharz Verwendung findet) Schwefelwasserstoff ein, filtriert, wenn die Lösung gesättigt ist, vom Niederschlag und kocht bis im Filtrate mit Bleipapier kein Schwefelwasserstoff mehr feststellbar ist. **(D. R. P. 329 186.)**

84. Japanlack.

Über die Zusammensetzung und den Aufbau des Hauptbestandteiles des Japanlackes siehe die wichtigen Arbeiten von **Rike Majima** und seinen Mitarbeitern in **Ber. 48, 1593, 1597** u. **1606.**

Über die Natur des Japanlackes und die Forschungen von **Majima** auf diesem Gebiete siehe **K. Löffl, Seifens.-Ztg. 46, 452.**

Über Japanlack und Japanlackarbeiten wird ferner in **Farbe und Lack 1912, 267** berichtet. Der Japanlack, der sirupöse, grau bis braune Rindensaft einer in Japan heimischen Anacardiacee, ein Naturlack, unterscheidet sich auch in jeder anderen Hinsicht von den üblichen Lacken, und zwar vor allem dadurch, daß er zur Trocknung nicht wie jene des Sauerstoffs in so hohem Maße bedarf und am besten im dunklen, feuchten Luftraum trocknet. Er läßt sich zusammen mit den üblichen europäischen Lackarten nicht verarbeiten. Die Sonderstellung, die der Japanlack einnimmt, dokumentiert sich auch in seiner Eigenschaft, außerordentlich hitzebeständig zu sein; so soll es z. B. Japanlackwaren geben, die eine Temperatur von 800° auszuhalten vermögen. Der direkt vom Baum gewonnene, nur durch Filtration durch ein starkes, sehr dünnes Papier gereinigte Lack wird evtl. mit $^1/_5$ seines Gewichtes Sesamöl verdünnt und kommt in zahlreichen Sorten, vom billigsten Yoshino bis zum teuersten Nashiji, in den Handel.

Die Japanlacke des Handels wechseln sehr in ihrer Zusammensetzung. Sie trocknen unter Gewichtszunahme besonders bei Zugabe von Superoxyden und anderen Oxydationsmitteln (nur für undurchsichtige gefärbte Produkte anwendbar) am besten zwischen 10 und 30°, schwieriger schon bei 50° und gar nicht bei 70—80°. Ein solcher Japanlack, der durch Erhitzen auf 70° sein Trocknungsvermögen verloren hat, kann dann bei höherer Temperatur getrocknet werden, und liefert um so schneller, je höher die Temperatur wird, eine transparente, vollkommen harte und gegen chemische Einflüsse widerstandsfähige Schicht. Die Temperatur von 180° soll jedoch auch bei dunklen Lacken nicht überschritten werden, da die Schicht sonst zu stark nachbräunt; am besten arbeitet man bei 120—150°. Durch Kombination mit verschiedenen Farbstoffen kann man auch gefärbte Lackschichten herstellen, doch eignen sich organische Farbstoffe zum Trocknen bei höheren Temperaturen nicht, da sie sich im Ton verändern. **(Kisaburo Miyama,** Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1420.)**

Man verarbeitet den Japanlack im Ursprungslande mit verschiedenen Mineralfarben (Berlinerblau, Zinnober, Mennige, Grünspan, Chromgelb usw.), aber auch mit feinstem Goldstaub in der Weise, daß man die meist hölzernen Gegenstände zuerst mit Papier oder Stoff überklebt und die Fugen sorgfältig mit Watan-godsei-Lack überstreicht, worauf die sorgfältig abgeschliffene Oberfläche des getrockneten Gegenstandes mit dem eigentlichen Lack überdeckt wird. Diese nach etwa 24 Stunden getrocknete Schicht erhält eine Auflage der betreffenden, meist in Reliefarbeit ausgeführten figürlichen Gold- oder Farbenverzierungen, worauf man abermals ein- oder mehrere Male mit Lack überstreicht und die Ware in sorgfältig verschlossenen staubfreien Kästen völlig trocknen läßt. (Sonderdruck einer Arbeit von **Andés** aus dem Jahre 1874.) Alle unter dem Namen Japanlack in den Handes kommenden Präparate sind an und für sich sehr gute Kopal- oder meistens wohl Harzesterlacke mit Farbenzusatz, die häufig schnell trocknen, hochglänzend sind und ihrer guten Schleif- und Polierbarkeit wegen sich besonders zum Lackieren von Fahrrädern und Maschinenteilen eignen, die aber mit dem aus dem Firnisbaume (Rhus vernicifera) gewonnenen Produkt nicht zu tun haben.

Der Saft von Rhus vernicifera soll, zusammen mit Kautschuk oder Guttapercha nach den Angaben des **D. R. P. 102 749** verarbeitet, sehr gute Lacke liefern.

Thitsi ist ein dem japanischen Rhuslack sehr nahestehendes, aus den Stämmen der Melanorrhoea usitata (Birma) gewonnenes Produkt, das wie jener nur in kühlen, künstlich feucht gehaltenen Räumen eintrocknet und sich dann aus einer grauen, sehr zähen Flüssigkeit unter Luftzutritt in eine braune, schnell schwarz werdende lackartig eingetrocknete Masse verwandelt. Der Lack enthält etwa 85% alkohollöslicher Urushinsäure ($C_{14}H_{18}O_2$). Die im Rückstand enthaltene eiweißartige Substanz wirkt bei der eigentlichen Erhärtung als Sauerstoffüberträger und koaguliert schon bei 60°, so daß der Thitsilack nicht mehr trocknet, wenn er vor der Verarbeitung auf über 60° erhitzt wurde. **(L. Rosenthal, Farbenztg. 19, 1573.)**

Zur Verbesserung der trocknenden Eigenschaften des Japanlackes setzt man ihm nach **A. P. 1 429 542** 5—30% eines komplexen Metallammoniumsalzes zu.

Über die Nachahmung japanischer Lackarbeiten durch Anwendung eines mit Tusche schwarzgefärbten Sansibarkopals siehe **D. ill. Gewerbeztg. 1874, Nr. 15.**

Sog. „Japanischer Lack" wurde früher nach amtlichen Vorschriften in Amerika aus einem Gemenge von 4 Tl. Bleiglätte, 6 Tl. Mennige, 1 Tl. Umbra, 8 Tl. Schellackharz, 2 Tl. Bleizucker 1 Tl. Zinkvitriol und 17 Tl. gekochtem Leinöl hergestellt. Nach fünfstündigem Kochen vermischte man die abgekühlte Lackmasse mit 2 Tl. Terpentinöl und bewahrte sie in gut verschließbaren Zinnbüchsen auf. **(D. Ind.-Ztg. 1867, 58.)**

Harzverwendung, Harzprodukte.

85. Harzverwendung allgemein; Resinatfarben, Färben der Harze.

Das Kolophonium fand von jeher infolge seiner leichten Schmelzbarkeit und Löslichkeit in fetten Ölen ausgiebige Verwendung bei der Herstellung von Lacken und Firnissen, deren Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse durch den Gehalt des Harzes an Resenen bedingt wird. Das Fichtenharzbrauerpech ist durch ein Gemenge aus Kolophonium und rohem oder halbgereinigtem Harzöl oder Paraffin und Ceresin verdrängt worden; als Zusätze dienen Mineralöle und Kreide als Füllmasse. Siegel- und Flaschenlacke bestehen aus gefärbten, mit Terpentinöl versetzten Harzgemischen aus Kolophonium und Harzölen unter Zugabe von Füllmitteln (Kalk, Schwerspat, Infusorienerde). Die Papierleimung geschieht auf dem Wege der Ausfällung des Harzes aus einer Seifenlösung. Schmierseife wird zum Zwecke des Weichbleibens und größerer Löslichkeit mit Kolophonium (bis zu 40%) versetzt; zur Erhöhung des Schäumens werden auch festen Kernseifen 10 und mehr % Harz beigegeben. Kunstterpentine entstehen aus hellfarbigem Kolophonium mit hellem Harzöl zur Konsistenz der Terpentine gemengt. Pharmazeutische Verwendung finden innerlich der Kopaiobalsam, im äußeren Gebrauch der Perubalsam zu Salben und Pflastern. Dabei darf als sicher betrachtet werden, daß nicht der physiologisch indifferente Harzkörper, sondern die oben angegebenen Begleitsubstanzen, wie ätherische Öle usw. die Wirkung ausüben.

Die schmierigen, ungereinigten Harzöle finden Verwendung als Firnisersatzprodukte, Wagenfett, als Zusatz zu Anstrichfarben, Isoliermassen, Druckerschwärze, Eisenlack, Kalk- und Erdfarben, zum Emulgieren von Mineral- und Teerölen, zusammen mit Kupfersulfat als Holzkonservierungsmittel, durch Zerstäubung auf heiße Platten zur Rußfabrikation usw. In gereinigtem, wasserklarem Zustand dienen die Harzöle zum Einfetten der Wolle, zur Fabrikation feiner Toiletteseifen und pharmazeutischer wie kosmetischer Präparate.

Das rohe Destillationsprodukt des Kolophoniums gibt, mit Kalk neutralisiert, den wertvollen essigsauren Kalk, der auf Essigsäure weiter verarbeitet wird, ferner den Harzspiritus. Der Blasenrückstand (Pech) liefert billiges Schiffs-, Schuster- und Fackelpech und dient zur Brikettierung von Stein- und Braunkohlengrus. Aus den bei der ersten rohen Reinigung des Rohterpentins aus den Waldungen anfallenden stark harzhaltigen Holz- und Pflanzenteilen werden Feueranzünder von handlicher Form gepreßt.

Zur Herstellung von Resinatfarben kocht man nach **A. Müller-Jacobs, Dingl. Journ. 278, 189** eine Seife, erhalten aus 100 Tl. Kolophonium, 10 Tl. 96proz. Ätznatron, 33 Tl. krystallisierter Soda und 1000 Tl. Wasser mit irgendeinem basischen Teerfarbstoff und fällt die Resinatfarbe mit der verdünnten wässerigen Lösung eines Metallsalzes (meist Chlormagnesium) aus, koliert das Produkt und trocknet es. Es können natürlich nur solche Salzlösungen verwendet werden, die mit der Harzseifenlösung weiße Niederschläge geben, so daß also nur schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Zink in Betracht kommen. Diese Resinatfarben, die zwischen 5 und 15% Farbstoff enthalten können, sind unlöslich in Wasser, leicht löslich hingegen in der 3fachen Menge, z. B. eines Gemenges von 80 Tl. Benzol und 20 Tl. Chloroform. Vermischt man eine solche Lösung z. B. mit 150 Tl. einer $1^1/_2$proz. Lösung von Kautschuk in Schwefelkohlenstoff, so erhält man Firnisse, die sich zur Verzierung der verschiedensten Oberflächen, namentlich für Holzanstriche, aber auch zum Färben von Geweben, Kautschuk, Linoleum oder als Zusätze bei der Herstellung von Mineralfarben, zur Herstellung transparenter Ölfirnisse oder Benzinlacke eignen. Die so gewonnene alkalische Farbmischung wird nun, bis völlige Fällung eingetreten ist, mit etwas überschüssiger, verdünnter wässeriger Metallsalzlösung versetzt, wobei man am besten für 100 Tl. Harz 55 Tl. Zinksulfat, gelöst in 1000 Tl. Wasser, verwendet. Derartige Firnisse eignen sich zur Verzierung von Oberflächen verschiedenartigster Materialien, wobei man besonders schöne dunkelbraune bis schwarze Färbungen erhält, wenn man die Resinat-Teerfarblacke mit Bismarckbraun bzw. untereinander mischt. Auch für Druck- und Lithographiefarben sind die Lacke verwendbar.

Zur Herstellung durchsichtig gefärbter Harze, Lacke, Lackfirnisse und Sikkative löst man Indanthren- oder Algolfarbstoffe in geschmolzenem Harz bzw. in Harzsäuren bei Temperaturen zwischen 150 und 420°. Die gefärbten Harze sind lichtecht und hitzebeständig und lassen sich wie üblich mit Firnis oder Sikkativen verarbeiten. **(D. R. P. 215 549.)**

Über Herstellung gemischter Harzkörper, die sich zur Bildung von Resinatfarben auf Baumwolle eignen, aus Natronseifen der γ-Pininsäure und Naphthol- oder Amininaphtholsulfosäuren siehe **L. Paul, Farbenztg. 1917, 464.** Vgl. **Seifenfabr. 36, 849.**

Die in der Harzindustrie verwendeten Teerfarbstoffe sind in [373] u. [412] angegeben. Man benützt auch hier die sprit- oder fettlöslichen Farben, wie sie in der Öl- und Fettindustrie Verwendung finden.

86. Harze lösen.

Über die wichtigsten Harzlösungsmittel berichtet zusammenhängend **Hilwitz, Seifens.-Ztg. 42, 625.**

Die neuen Lösungsmittel für Harze und Lacke, Celluloseester und Kautschuk beschreibt **E. J. Fischer** in **Kunststoffe 6, 209, 225, 244** u. **259.**

Die Form, in der sich die Harze befinden, ehe man sie in Lösung bringt, ist für die Herstellung der Lösung selbst von großer Bedeutung. So lösen sich beispielsweise Kopale, besonders Manilakopal, nur in feinster Pulverform, da sie in Form von Körnern sich mit einer weißen schleimigen Schicht überziehen, die ein weiteres Zutreten des Lösungsmittels verhindert.

Über Harzzerkleinerung berichtet **W. A. Herrmann** in **Farbe und Lack 1912, 86.**

Die billigsten und besten Harzlösungsmittel sind Benzol und Solventnaphtha, speziell letztere, die nicht nur einen höheren Siedepunkt, sondern auch ein größeres Lösungsvermögen für verschiedene Harze besitzt als das Benzol, da sie vorzugsweise aus cyclischen Kohlenwasserstoffen besteht und daher gewisse Eigenschaften mit dem Terpentinöl gemeinsam hat.

Zur Überführung harter oder schwer löslicher Harze in leicht lösliche Form schichtet man das Material nach **D. R. P. 54 794** in zerkleinertem Zustande in geschlossenen Räumen lose aufeinander und setzt es von unten her den Dämpfen von Phenol, Kreosot, Terpentinöl und ähnlichen Mitteln bei etwa 93—100° aus. Auf diese Weise soll selbst sehr hartes Harz, ohne seinen Glanz und seine Elastizität zu verlieren, in eine Form übergeführt werden, die es zur Herstellung von Lacken und Firnissen geeignet macht.

Über die Verwendung des Äthers als Lösungsmittel für Harze und über die Herstellung dieser ätherischen Harzlösungen berichten **Violette** und **Wiederhold** in **Dingl. Journ. 182, 64.** Der Äther verleiht den so hergestellten Harzlösungen beim späteren Trocknen einen lebhafteren Glanz als andere Lösungsmittel, doch greift diese ätherische Lösung Lasurfarben zum Teil an, so daß sie als Deckschicht für Ölgemälde von vornherein nicht in Betracht kommt, außerdem trocknen die Lösungen so schnell ein, daß man die zu bestreichenden Unterlagen vorher mit einem langsam trocknenden Mittel, z. B. mit einem ätherischen Öl, grundieren muß. Der Äther könnte evtl. als Lösungsmittel nur für Kopal in Betracht kommen, da sich dieses Harz in ihm sehr leicht löst, doch bleibt immerhin auch für dieses Harz Aceton das geeignetste Lösungsmittel.

Als schwere oder nicht entzündliche Lösungsmittel für Harze und Lacke kommen nach **Sachse, Farbe und Lack 1912, 16** auch die chlorierten Abkömmlinge der Kohlenwasserstoffe in Frage, so z. B. das nach **D. R. P. 175 379** hergestellte Acetylentetrachlorid oder das Mono- und Dichlorbenzol, von dem das erstere leichter, das letztere etwas schwerer flüchtig ist als Terpentinöl. Außerdem verwendet man auch Dichlor- und Epichlorhydrin und schließlich auch das Tetrachloräthan, das als Acetosol im Handel ist. In erster Linie gilt wohl der Tetrachlorkohlenstoff als unentflammbares Lösungsmittel, doch löst diese Substanz nicht alle Harze, besitzt auch ein hohes spez. Gewicht und ist an und für sich für diesen Zweck wohl noch zu teuer. **(Farbe und Lack 1912, 40.)**

Als Lösungsmittel für Harze oder Lacke eignet sich das zur Abspaltung von Chlorwasserstoff neigende Acetylentetrachlorid nach Zusatz ungesättigter organischer Verbindungen, die Chlorwasserstoff zu addieren vermögen, z. B. Terpentinöl. **(D. R. P. 185 374.)**

In **Kollegium 1915, 258** warnt jedoch **Becker** vor der Verwendung des Acetylentetrachlorides als Lacklösungsmittel, da dieses Präparat schädigend auf die Gesundheit einwirkt.

In den als Harzlösungsmittel besonders geeigneten Chlorprodukten des Benzols (Mono- und Dichlorbenzol) lösen sich vollständig: Galipot, dicker Terpentin, Lärchenterpentin, Kolophonium, harzsaure Metall- und Erdalkaliverbindungen, Mastix und Asphalt; teilweise sind löslich Tolubalsam, geschmolzener Manilakopal und unlöslich sind Bernstein, Sandarak, Schellack Manila- und westafrikanischer Kopal, Benzoe- und gelbes Akaroidharz. Dammarharz löst sich nur in Monochlorbenzol, nicht aber in der Dichlorverbindung. Hervorhebenswert ist, daß sich die für sich in Chlorbenzolen unlöslichen spirituslöslichen Harze in Gemischen von Spiritus und Chlorbenzol klar lösen, die Monochlorbenzollacke trocknen gleichmäßig auf. Jene Chlorprodukte zeichnen sich überdies gegenüber den nichtchlorierten Kohlenwasserstoffen durch geringere Flüchtigkeit und Entzündbarkeit vorteilhaft aus. **(L. E. Andés, Chem. Rev. 1906, 32.)**

Nach **D. R. P. 227 667** sollen die Alkyl- und Arylester der Phthalsäure oder ihre Gemische als Lösungsmittel für Harze, Öle und Riechstoffe besonders geeignet sein.

Phenolaldeyhdharze lösen sich nicht in Tetralin [129] wohl aber in Tetralinessenz. **(Vollmann, Farbenztg. 25, 409.)** Siehe auch das Kapitel Lacklösungsmittel und Hexalin [460].

87. Brauerpech.

Über Pechverbrauch, Pechzersetzung und Pechausnutzung schreibt **F. Eckhard** in **Z. f. Brauw. 1917, 278 ff.**

Über Brauerpeche und Brauerlacke siehe **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 258** und die Aufsatzfolge in **Seifens.-Ztg. 1911, 1176 ff.**

Nach **Brand, Zeitschr. f. d. ges. Brauw., Jahrg. 24, 97** unterscheidet man im Handel 3 spezielle Typen von Braupech, und zwar das Harzöl-Kolophoniumpech, das überhitzte Kolophoniumpech (das man aus Kolophonium nach der Befreiung von den flüchtigen Stoffen durch Erhitzen mit oder ohne Harzöl erhält) und schließlich Mischungen von Kolophonium mit Paraffin und Ceresin. Die Zusatzstoffe (Öl oder Ceresin) werden dem geschmolzenen Kolophonium in der Menge von etwa 10% beigegeben; ebensoviel Ruß fügt man auch außerdem zu, wenn man ein schwarzes Produkt haben will.

Das beste Brauerpechmaterial ist rohes Fichtenharz, das allerdings, weil es zu teuer ist, für sich allein nicht, sondern verschmolzen mit anderen Stoffen Verwendung findet. Besonders finden die aus dem Harz mit Wachs dargestellten Peche, meist unter Zusatz von Terpentin, Anwendung.

Gutes Brauerpech soll neben reinem Geruch und Geschmack gut klebrig sein und möglichst wenig fremde Bestandteile einschließen. Bei der Methode des Ausbrennens der Gebinde empfiehlt sich ein Zusatz von Paraffin, das dem Pech eine gewisse Geschmeidigkeit verleiht, doch müssen die Gebinde dann vor dem Pichen absolut trocken sein. (**J. Hanzlik**, Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 238.**)

Zum Auspichen der Bierfässer bedient man sich besonderer Maschinen, mit deren Hilfe man ein erhitztes Gemenge von 8—8,5 Tl. amerikanischem oder französischem Harz und 1,5 bis 2 Tl. raffiniertem Harzöl staubfein in das Innere des Fasses eindrückt. Bei diesem Vorgang schmilzt das alte Pech und fließt vermischt mit dem frischen durch das Spundloch in einen Behälter, von wo es mit raffiniertem Harzöl vermengt wieder in das Faß gedrückt wird. Nach **L. Themal** empfiehlt es sich jedoch nicht, dieses Altpech mitzuverwenden, sondern es vorher zu destillieren, um eine einwandfreie Pichung zu erzielen. (**Seifens.-Ztg. 40, 290.**)

Über die zum Pichen verwendeten Pechsorten, über das Entpichen mittelst Heißluft, das Bepichen und über Einspritzapparate für getrenntes Be- und Entpichen siehe **R. Heinzelmann, Wochenschr. f. Brauer. 37, 264** u. **268.**

Die dunkle Farbe des Brauerpechs hat ihre Ursache weniger in der Zersetzung des Pechs bei der Pichtemperatur von etwa 180—200°, sondern sie rührt von Eisenoxyd her, das aus den eisernen Kesselwänden und den Pichapparaten aufgenommen wird.

Brauerpech, erhalten durch Verschmelzen von 100 Tl. Kolophonium und 2—3 Tl. reinem Fett, verläuft gut, legt sich fest an das Holz an, ist billig, springt nicht ab und gibt keine Blasen. (**Polyt. Notizbl. 1868, Nr. 48.**)

Nach **D. R. P. 12 811** erhält man eine als Brauerpech verwendbare, geschmacklose Harzkomposition durch Verschmelzen von 90 Tl. Kolophonium mit 10 Tl. eines geschmacklosen fetten Öles von Art des Palmöles, Mohnöles usw.

Hartes Fichtenharzbraupech wird nach **C. Häussermann, Württemberg. Gewerbebl. 1879, 57** u. **66** hergestellt aus 70 kg Kolophonium, 20 kg französischem Gallipot und 11 kg doppelt raffiniertem Harzöl, das evtl. mit $1^1/_2$ kg französischem Ockergelb oder mit $1^1/_2$ kg rotem Bolus oder Eisenrot rot gefärbt wird. Weitere Vorschriften über harte, mittlere und weiche Fichtenbrauerpeche, ebenso auch über erhitzte Brauerpeche, finden sich in **Seifens.-Ztg. 1911, 1176** u. **1218.**

Nach **D. R. P. 37 977** erhitzt man das Harz ehe man es zum Auspichen benützt zur Entfernung der leichtflüchtigen Stoffe auf 300°, setzt 15% Pflanzenwachs zu und erhitzt weiter bis zu 450° unter Überleitung der Harz- und Wachsdämpfe direkt in das tiefer liegende mit einem Sicherheitsventil versehene Faß. In der Destillierretorte soll bei richtig geleiteter Operation kein Rückstand verbleiben.

Zur Innenauskleidung von durch eingeblasene heiße Luft erwärmten Fässern eignet sich ferner eine kochende Mischung von 2 Tl. Pech, 1 Tl. Schellack und Romanzement. (**D. Ind.-Ztg. 1870, Nr. 16.**)

Nach **Ö. P. 9492** erhitzt man zur Herstellung eines Brauerpechs geschmolzenes, gesiebtes Fichtenharz mit 5—10% Wacholderbeeren, destilliert Wasser und Terpentinöl ab, neutralisiert den Blasenrückstand mit Kalk und verarbeitet das erhaltene Pech zur Erzielung größerer Weichheit mit 10% Paraffin.

Zur Herstellung von Brauerpech, das sehr gut fließt, nach der Erstarrung nicht spröde ist, dem Bier keinen üblen Geschmack mitteilt und gut auf Holz haftet, erhitzt man Leinöl nach **D. R. P. 208 795** zunächst für sich unter Durchleitung von Luft bis zur kautschukartigen Konsistenz, vermischt sodann mit Harz und Paraffin und dickt die Mischung unter Durchleitung von Luft weiter ein.

Ein gutes Brauerpech ergeben folgende Zusammenstellungen: 375 kg abdestilliertes Harz, 15 kg Bienenwachs, 90 kg raffiniertes Harzöl, 5 kg Fichtenpech, 22,5 kg Goldocker oder 225 kg abdestilliertes Harz, 25 kg 50grädiges Paraffin, 12,5 kg raffiniertes Harzöl. In einem eisernen Kessel schmilzt man die festen Bestandteile, gibt sie durch ein Sieb, um die Verunreinigungen zu entfernen und verrührt sie dann mit Erdfarben oder wenn man ein transparentes Pech wünscht, mit Teerfarbstoffen. Zur Herstellung eines überhitzten Peches erwärmt man ein Gemisch von 80 Tl. Kolophonium und 15 Tl. feinstem raffiniertem Harzöl längere Zeit auf 300—330° und fügt dann ca. 5 Tl. Fichtenharz hinzu. (**Seifens.-Ztg. 1907, 977**).

Zur Gewinnung von Brauerpech aus Fichtenharz, das weder auf Terpentinöl noch auf Kolophonium aufgearbeitet werden soll, verfährt man nach einem Verfahren von **W. Schaefer** in der Weise, daß man das erwärmte Rohharz mit Wasser emulgiert und die entstandene Emulsion

durch Überschäumenlassen von den Rückständen trennt. Dieses übergeschäumte Zwischenprodukt wird nunmehr geschmolzen und gelangt von da in die Destillierblase, aus der man das Terpentinöl dann im Vakuum mit Wasserdampf überdestilliert. Das so erhaltene Harz ist direkt als Brauerpech geeignet. **(Chem. Umschau (Revue) 1918, 25.)**

88. Brauerpechersatz, Faßglasuren. — Schusterpech.

Über Pechersatzmittel für Bierbrauerzwecke siehe die allgemeinen Angaben von **O. Meindl** in **Zeitschr. f. Brauw. 42, 193** u. **201.**

An Stelle des Brauerpechs bewähren sich nach **Hillig,** Techn. Anstr. Hannover 1908, 151, auch die Glasierungsmassen (Schellacklösungen) oder die Paraffinierung. Man paraffiniert in der Weise, daß man das Faß mit einer Lösung von Paraffin in Naphtha ausschwenkt. Dieses Verfahren ist jenem mit geschmolzenem Paraffin darum vorzuziehen, weil es mit Hilfe des Lösungsmittels tiefer in die Poren des Holzes transportiert wird. Ebensowohl die paraffinierten wie auch die mit Brauerpech ausgepichten Fässer sind nicht widerstandsfähig gegen heiße Flüssigkeiten, während innen glasierte Fässer auch zur Aufnahme sogar saurer oder alkalischer heißer Lösungen dienen können. Fässer, die nicht zur Aufnahme von Getränken, Nahrungs- oder Genußmitteln bestimmt sind, können auch mit einer Leimlösung gedichtet werden, die 5% Bichromat enthält. Man schwenkt die Fässer mit dieser Lösung aus und belichtet durch eine, durch das Spundloch eingeführte Glühlampe während 5—6 Stunden, um die Wasserunlöslichkeit des Chromleimes herbeizuführen.

Über Gewinnung und Verwertung des Brauereiauslaufpechs berichtet **L. Themal** in **Seifens.-Ztg. 1913, 290.** Seit der hohen Preissteigerung des amerikanischen Harzes wird das Brauerpech, das von vornherein außerordentlich rein sein muß, um den Geschmack des Bieres nicht ungünstig zu beeinflussen, wiedergewonnen und zu den verschiedensten Produkten der Packlack-, Buchdruckfarben-, Kabelwachs-, Böttcher-, Bürsten- und Schuhmacherindustrie verwendet.

Neuerdings ist es gelungen, außer dem Pech auch die beim Pichen der Fässer mit den Dämpfen abgehenden Harzöle rückzugewinnen. Nähere Angaben bringt **J. Ernst** in **Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 1922, 349.**

Zum Regenerieren von Altpech erhitzt man das Abfallmaterial bis zur völligen Entfernung des Wassers auf etwa 200°, schöpft die Verunreinigungen ab, fügt 10% Paraffin zu, rührt gut durch und gießt das flüssige Pech nach einiger Zeit durch ein möglichst feinmaschiges Sieb. Das Material eignet sich so selbst bei einer 50proz. Beimischung als Zusatz zum Frischpech. Dementsprechend findet auch **R. Heuss,** daß in dem auf ähnliche Weise bereiteten Regenerit ein einwandfreies und brauchbares Streckmittel der Pechvorräte zu erblicken ist. **(Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 38, 249** bzw. **F. Koritschoner, Brau- u. Malzind. 16, 187.)**

Das Pechersatzmittel oder Zusatzmittel Regenerit, ein braunschwarzes, geruch- und geschmackloses, paraffinartiges Produkt, von stumpfem Bruch, besteht zu einem Drittel aus Paraffin, ferner aus Kolophonium, Harzöl und einer kleinen Menge Stearinpech. Das Präparat vermag gutes Pech in der Menge von 10% dünnflüssig zu machen, so daß die Einhaltung einer gleichmäßigen Pichtemperatur von 160—170° ermöglicht wird. Das Produkt eignet sich demnach zur Streckung der Brauerpechvorräte und ermöglicht die Wiederbenutzung von Altpech, da es den Geschmack des Bieres nicht beeinflußt. **(R. Emslander, Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 38, 145.)** Vgl. **Wochenschr. f. Brauer. 32, 129.**

Auch das Handelsprodukt Enverbin eignet sich nach **R. Heuss** als Pechzusatzmittel und dient in der Menge von 10% neuem Pech und von 25—30% dem Auslaufpech zugesetzt dazu, das Brauerpech dünnflüssig, ergiebig und elastisch zu machen. **(Zeitschr. f. Brauw. 39, 129.)**

Als Innenanstrich für Bierfässer wurde an Stelle des Faßpechs eine ölfarbenartige Paste aus Wasserglas und Magnesia alba empfohlen. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1865, 1088.)**

Nach **A. Kanitz, D. Ind.-Ztg. 1874, 168** löst man zur Herstellung von Faßglasuren je 170 g Schellack und Dammarharz und 375 g Kolophonium in 2 kg 90proz. Spiritus. Mit dieser Lösung streicht man die Innenfläche des Fasses an, wiederholt den Anstrich nach einer Stunde, läßt trocknen, gießt noch etwas von der Glasur in das Faß und brennt ab, wodurch zugleich das alte Pech gelöst wird. Dann wird das Faß mit Wasser ausgeschwenkt und kann mit Bier gefüllt werden.

Weitere Vorschriften zur Herstellung von Faßglasuren, die die Bedingung erfüllen, daß sie auf die Geruchs- und Geschmacksempfindung neutral reagieren und keine Bestandteile an die Flüssigkeit abgeben, finden sich in **Farbe und Lack 1912, 230.** Es handelt sich meistens um Spirituslacke (z. B. wie oben eine Lösung von je 1 kg Schellack und Dammarharz in 20 l Weingeist), die sehr hart eintrocknen aber doch genügend elastisch bleiben müssen, um nicht abzuspringen und genügende Widerstandsfähigkeit gegen heißes Wasser zeigen. Ein Zusatz von 1—2% Ricinusöl ist zur Erhöhung der Elastizität vom Vorteil. Für ganz billige Lacke verwendet man Kolophonium oder destilliertes Harz in Verbindung mit Harzöl.

Brauerlacke und Bottichglasuren sind ferner in folgenden Zusammensetzungen herstellbar: 125 g Rubinschellack, 10 kg Dammarharz, 250 kg Spiritus 96proz., 30 kg venet. Terpentin oder 25 kg Manilakopal, 60 kg Schellack, 150 kg Spiritus 96proz., 10 kg Terpentin. Die Harze löst man in der Kälte am besten im Schüttelfaß auf, bei Anwendung von Wärme muß das mit Dampf geheizte Gefäß mit einem Rückflußkühler versehen sein. **(Seifens.-Ztg. 1907, 977.)**

Schusterpech ist nach **Lüdecke, Seifens.-Ztg. 1912, 199** ein verschmolzenes Gemenge von Harz oder Asphalt oder Rückständen der Harzdestillation mit Füll- und Beschwerungsmitteln (Talkum, Kaolin oder Schwerspat) und 15—20% raffiniertem Harzöl. Oder man verschmilzt z. B. 84 kg Harz E, 5 kg Talg, 11 kg Kienteer und färbt mit 1 kg Rebenschwarz. Zur Erhöhung der Sprödigkeit bzw. zur Herstellung besserer Sorten kann auch noch Paraffin bzw. Wachs zugesetzt werden. Gefärbt wird vielfach noch mit Ruß, worauf man die blockartig erstarrte Masse in kochend heißes Wasser wirft und nach ihrer Erweichung in warmem Wasser zu Zöpfen knetet.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 450** wird hartes Schusterwachs erhalten durch Verschmelzen von 100 Tl. Paraffin, 300 chinesischem Wachs, 80 Tl. Schellack, 20 Tl. venezianischemTerpentin und 50 Tl. Ruß, der zweckmäßig vor der Zugabe mit Benzin durchfeuchtet wird, um seine bessere Verteilung zu bewirken. Ein weiches Schusterwachs wird aus 380 Tl. Paraffin, 80 Tl. chinesischem Wachs und 40 Tl. Ruß hergestellt.

Weitere Vorschriften zur Herstellung von Schusterwachs finden sich in **Seifens.-Ztg. 1912, 1148.**

89. Siegel- und Packlack, Herstellungsvorschriften.

Deutschl. Siegel-(Flaschen-)lack $^1/_2$1914 E.: 82; A.: 784 dz.

Andés, L. E., Die Fabrikation der Siegel- und Flaschenlacke (Brauer-, Wachs-, Schuhmacher-, Bürstenpech). Wien und Leipzig 1911. — Dettmers, E., Fabrikation der Lacke, Firnisse und des Siegellackes. Hannover 1909 und das fast gleichnamige Buch von E. Andrés. Wien 1901.

Zahlreiche ältere Vorschriften zur Herstellung bunter Siegellacke finden sich in **Berliner Gew.-Bl. 26, 104,** ferner in **Polyt. Zentr.-Bl. 1849, 1012.**

Eine Zusammenstellung der neueren Patentliteratur über Herstellung des Siegellackes bringt **M. Schall** in **Kunststoffe 1912, 12.**

Unter Siegellack versteht man ein Harzgemisch, dem Farbstoffe und, zur Behebung seiner Sprödigkeit wie auch zur Erleichterung des Schmelzens, Terpentin zugesetzt sind. Guter Siegellack soll, ohne zu erweichen, hohe Sommertemperaturen vertragen, beim Brennen ohne Rauchentwicklung dünnflüssig werden und ohne zu tropfen schmelzen.

Die Güte des Siegellacks steigt mit seinem Gehalt an Schellack, bis etwa gleichviel Teile Kolophonium und Schellack in der Mischung vorhanden sind. Eine besonders gute Handelsqualität enthielt aber auch nach Untersuchungen von **G. Mangold** neben 35,9% Kolophonium und 34,8% unlöslichen Rückstand (Mineralstoffe), nur 29,3% Schellack.

Bei der Fabrikation der Pack- und Siegellacke ist es nach **Seifens.-Ztg. 1912, 1116** sehr wesentlich, daß die Harze nicht überhitzt werden und daß man die gut getrockneten, pulverförmigen Bestandteile langsam einstreut und innig verrührt; die mit Terpentinöl verriebene Farbe wird erst zuletzt nach Entfernung des Feuers beigegeben. Außerdem empfiehlt es sich, die auseinandernehmbaren, scharfkantigen Messingformen, in die man die Masse eingießt, vor dem Guß stets sorgfältig zu reinigen und mit Rüböl leicht einzuölen.

Die Bereitung geringer Siegellacksorten aus 50 Tl. Kolophonium, 8—10 Tl. Harzöl und 40 Tl. Kreide oder Schwerspat mit der entsprechenden Farbstoffmenge ist in **Württemberg. Gewerbebl. 1879, 57** u. **66** beschrieben.

In seinem Handbuch der Technologie Bd. V, 224 bringt **R. Wagner** eine große Zahl von Vorschriften zur Bereitung grober und feiner Siegellacksorten. Die Grundmasse für feine Sorten setzt sich z. B. zusammen aus 55 Schellack, 74 Terpentin mit oder ohne Zusatz von 30 Kreide oder Magnesia und 20 Gips oder Zinkweiß oder 10 Baritweiß. In den billigeren Sorten sind natürlich die teueren Bestandteile durch Kolophonium u. dgl. ersetzt Gefärbt wird: Rot mit 13—50 Tl. Zinnober, Schwarz mit etwa 30—40 Tl. Beinschwarz unter evtl. Zusatz von 8 Tl. Kienruß oder 20 Tl. Pechasphalt, Blau mit Kobaltultramarin oder Coeruleum (Ultramarin liefert kein schönes Blau) usw. Der gewöhnliche Packlack besteht aus einer Grundmasse von 2 kg hellem Kolophonium, 1 kg Fichtenharz, 0,5 kg Terpentin, 0,75 kg Kreide oder 1,25 kg Baritweiß, der man für Braun 1 kg Umbra oder Bolus oder Eisenoxyd zusetzt.

Zur Fabrikation eines Packlackes für Pakete werden 50 Tl. rohes Fichtenpech so lange über freiem Feuer erhitzt, bis eine Probe auf einer Glasplatte schnell erstarrt, worauf man 10 Tl. Gips zumischt, gut durchrührt und in Tafeln gießt. **(Farbenztg. 1914, 129 u. 2185.)**

Zur Herstellung eines guten Siegellacks ist folgende Grundmasse geeignet: 20 Tl. Terpentin, 38 Tl. Schellack, 2 Tl. Terpentinöl, 10 Tl. kohlensaure Magnesia, 15—30 Tl. Körperfarbe.

Billiger Siegellack: 15 Tl. Terpentin, 3 Tl. Schellack, 25 Tl. Kolophonium, 3 Tl. Terpentinöl, 15 Tl. Schwerspat, 20 Tl. Kreide, 10 Tl. Gips, 15—30 Tl. Körperfarbe. Eine Grundmasse für Flaschenlack setzt sich zusammen aus: 20 Tl. Terpentin (oder Galipot), 20 Tl. Kolophonium, 3 Tl. Terpentinöl, 5 Tl. Infusorienerde, 10 Tl. Kreide, 20 Tl. Schwerspat, 5 Tl. gebrannter Magnesia, 10—15 Tl. Körperfarbe.

Als Teil eines von dem Verfasser geplanten Buches über chem.-techn. Rezepte veröffentlicht **F. Daum** in **Seifens.-Ztg. 1912,** beginnend **Seite 769** eine Anzahl praktisch erprobter Vorschriften zur Herstellung diverser Wachspräparate, Flaschen- und Siegellacke usw., auf die hier verwiesen sei.

Zur Herstellung eines roten, flüssigen Siegellacks für Mechaniker (zum Überziehen einzelner Metallteile mit einer schützenden, nicht leitenden Oberfläche) verschmilzt man nach **Metallarbeiter 1918,** 2 kg venezianischen Terpentin, 4 kg feinen blonden Schellack, gibt nach dem teilweisen Erkalten 10 kg 96 proz. Spiritus zu, versetzt mit einem auf der Farbreibmühle aus 5 kg Zinnober und Spiritus erhaltenen Brei und füllt die nochmals geschmolzene Masse in entsprechende Gefäße, die man vor dem Gebrauch des Siegellacks in einen Topf mit heißem Wasser stellt, worauf die flüssig gewordene Masse aufgetragen wird. Man kann auch ein Gemenge von je 1 Tl. blondem Schellack und chinesischem Zinnober mit einer Mischung von 2 Tl. 96 proz. Spirtus und 1 Tl. Äther in verschlossener Flasche schütteln, bis eine gleichmäßige Masse entsteht, die man dann auf den erwärmten Gegenstand aufträgt.

Um Goldbronze - Siegellack herzustellen, muß man nach **Farbe und Lack 1912, 214** von vornherein helle Materialien, also gebleichten Schellack und helles Kolophonium verwenden und muß, um das Anlaufen des Metalles zu verhüten, die Goldbronze erst zuletzt der eben noch flüssigen Siegellackmasse zusetzen. Man verschmilzt z. B. zur Gewinnung einer Grundmasse mit gelbem Ton: 76 Tl. Schellack, 85 Tl. Terpentin, 45 Tl. Kolophonium, 18 Tl. Magnesia und 25 Tl. Chromgelb und rührt in diese Masse Goldbronze ein; soll der Goldton der Bronze jedoch völlig rein erhalten bleiben, so darf man überhaupt kein Kolophonium verwenden sondern muß von reinem Schellack ausgehen.

Gefärbte, durchsichtige Harze, Lacke, Lackfirnis und Sikkative werden nach **D. R. P. 215 549** auf Grund der Eigenschaft der Harze hergestellt, bei Temperaturen von 150—420° Farbstoffe der Indanthren- und Algolreihe zu lösen. Das gefärbte Harz, das den Farbstoff vollkommen homogen verteilt enthält, wird nach dem Erkalten auf Siegellack, Flaschenlack usw. verarbeitet. Die Intensität der Farbstoffe wird durch Zusatz sikkativbildender Metalloxyde nicht berührt.

Gewöhnlichen Postsiegellack erhält man nach **Seifens.-Ztg. 1911, 484** durch Schmelzen von 3,8 kg Kolophonium, 1,2 kg Kopal, 3 kg Schwerspat, 2 kg feinstgeschlemmter Kreide, 500 g Englischrot und 200 g Terpentinöl. Schwarzen Siegellack erhält man nach **D. R. P. 122 387** durch Zusammenschmelzen von Steinkohlenpech, Goudron, Steinkohlenteer, Schwefel und Kreide.

Bei der Herstellung von Siegellack, Flaschenlack u. dgl., z. B. aus 70 Tl. Pech oder Asphalt, abgetrieben bis etwa 360°, 10 Tl. Leichtöldestillat vom Siedepunkt 150—185°, 10—20 Tl. Kreide, Gips oder Schwerspat, setzt man behufs innigerer Bindung der Stoffe und zwecks Verhinderung des Abtropfens der Masse beim Erhitzen, 1—2 Tl. β-Naphthol zu. **(D. R. P. 313 100.)**

90. Flaschenlacke, Spezialsiegellacke. Geigenharz.

Über Flaschen- oder Tauchlack siehe **Burger, Seifens.-Ztg. 1921, 723.**

Die Flaschenlacke unterscheiden sich von den Siegellacken nur durch den teilweisen oder völligen Ersatz des Schellacks gegen billigere Harze und Füllstoffe, auch bei der Wahl der Farbstoffe ist der Preis in erster Linie maßgebend.

Über Flaschen- oder Tauchlacke schreibt **Burger** in **Seifens.-Ztg. 1921, 723.** — Vgl. **Dahse, Seifens.-Ztg. 1920, 572.**

In einem Referat in **Jahr-Ber. f. chem. Techn. 1858, 545** finden sich einige Vorschriften zur Herstellung von Flaschenlacken, wie man sie zur Umhüllung der Champagnerflaschenhälse benützt. Die meistens aus Fichtenharz, gelbem Wachs und Terpentin bestehende Grundmasse wird mit rotem Ocker oder gebranntem Elfenbein oder einer Mischung von Berlinerblau und Zinkgelb rot bzw. schwarz bzw. grün gefärbt und erhält pro Kilogramm häufig einen Zusatz von 100—200 g Glimmer- oder Bronzepulver. So verschmilzt man z. B. 20 Tl. dicken Terpentin, 20 Tl. amerikanisches Harz, 5 Tl. Schellack, 4 Tl. Terpentinöl, 10 Tl. Infusorienerde, 10—20 Tl. Kreide und färbt mit 5—30 Tl. (je nach der Art des Farbstoffes) Chromgelb, Ultramarin- oder Berlinerblau, Eisenrot, Ruß- oder Rebenschwarz, Umbra usw., oder verrührt die geschmolzene Masse mit Glimmer u. dgl. und gießt das Produkt in viereckige Formen. Vgl. **D. Ind.- u. Gewerbeztg. 1863, 19.**

Zur Herstellung eines guten Flaschenlackes werden 7—9 Tl. Sandarak und 3—4 Tl. Canadabalsam im Vakuum unter Zusatz von Alkohol auf so hohe Temperatur erhitzt, daß alle flüchtigen Verunreinigungen nebst dem Alkohol abgetrieben werden, worauf man der Mischung allmählich 3 Tl. Ricinusöl oder Mineralöl und 3 Tl. Mastix u. dgl. zusetzt. Löst man diese Masse in Spiritus, so sind die damit hergestellten Überzüge widerstandsfähig gegen kochendes Wasser. **(E. P. 20 520/1908.)** Vgl. **E. P. 6917/1901;** und **Farbenztg. 1914,** 2129 u. 2185.

Ein billiger Flaschenlack besteht aus 2 Tl. Bienen- oder Carnaubawachs, 4 Tl. Kolophonium und 4 Tl. Pech, evtl. noch mit 2 Tl. Schellack zur Erhöhung der Elastizität und Durchsichtigkeit des Lackes. **(Württemb. Gew-Bl. 1871, Nr. 1.)**

Als Ersatz für Flaschensiegellack soll sich ein Gemisch von 400 g Gips, 600 g weißem englischem Zement, 300 g Kreide, 200 g Dextrin, 5 l Alkoholfirnis und Farbstoff eignen. In diese Mischung taucht man den Hals der Flaschen und läßt trocknen. **(D. Ind.-Ztg. 1873, Nr. 2.)**

Statt der Flaschenlacke verwendet man zum Verschluß von Flaschen für Öle oder flüchtige Füllstoffe besser Gelatinekompositionen, die entweder durchsichtig nach Art der kaltflüssigen Leime unter Verwendung von Eisessig oder gefärbt hergestellt werden, wobei man sich verschiedener Kombinationen von mit Teerfarbstoffen oder Körperfarben gefärbten Leim-, Pflanzenschleim, Stärke-, Dextrin- oder Gummiarabicumgemengen bedient. **(Seifens.-Ztg. 37, 993.)**

Als Flaschenlack eignet sich nach **E. P. 175 210** ein heiß anzuwendendes evtl. gefärbtes Gemisch von Zucker, Soda und einer wässerigen Gelatinelösung.

Zum Ersatz von Stanniolkapseln taucht man die Flaschenköpfe in eine mit Metallbronze oder Farbe verrührte Lösung von Nitrocellulose in Chloräthyl und Methylalkohol neben Spiritus, Benzol und Ricinusöl. Der Methylalkohol darf höchstens 1% Aceton enthalten. **(Ö. P. 56 488.)**

Über den sog. Tubenkaltsiegellack, das ist meist eine mit Füllstoffen verknetete Aceton-Celluloidlösung, schreibt **Krüger** in **Seifens.-Ztg. 1921, 661.**

Andés mißt den aus Nitro- oder Acetylcellulose bereiteten Kaltsiegellacken keine große Bedeutung bei **(Farbenztg. 1922, 1177,** siehe **ebd. S. 1798),** Tatsache ist jedoch, daß ein süddeutsches Werk nach einem von **K. Borromäus Rees** ausgearbeiteten Verfahren bedeutende Mengen Kaltsiegellack herstellt.

Ein Siegelwachs, das durch bloßes Erwärmen in der Hand erweicht und ohne Anwendung einer Flamme angewendet werden kann, besteht nach **Dingl. Journ. 184, 80** aus je 3 Tl. Kolophonium, gereinigtem Fichtenharz und Hammeltalg, je 4 Tl. venezianischem Terpentin und gepulverter Kreide und $4^1/_2$ Tl. gepulverter Mennige.

Einen in Alkohol unlöslichen Siegellack erhält man nach **D. R. P. 46 172** durch Eindicken eines geschmolzenen und gefärbten Gemenges von je 5 Tl. Bienenwachs und Mennige, je 1 Tl. Carnaubawachs und Paraffin und 2 Tl. Schlemmkreide.

Nach **D. R. P. 114 530** verwendet man zur Herstellung alkoholunlöslicher Siegellacke den abietinsauren Kalk (aus 23—32 Tl. Kolophonium und 3—4 g Kalkhydratpulver), dem man in geschmolzenem Zustande (bei etwa 160°) etwas Solaröl (das ist ein Gemenge alkoholunlöslicher Erdölkohlenwasserstoffe), ferner die nötigen Füllstoffe und zur Herabsetzung des Schmelzpunktes etwas Ölsäure oder ölsaure Salze beigibt.

Nach **D. R. P. 273 346** verwendet man zur Herstellung alkoholunlöslicher Siegel- und Flaschenlacke die auch in 95proz. Alkohol unlöslichen Kautschuk- oder Guttaharze (mit oder ohne Zusatz von Kolophonium), die man bei der Behandlung des Rohkautschuks bzw. der Rohgutta mit Lösungsmitteln erhält, die das eigentliche Kautschukprodukt nicht angreifen.

Nach **A. P. 664 752** stellt man einen gegen Frucht- und Pflanzensäuren sowie gegen Salzwasser widerstandsfähigen Siegellack aus einem verschmolzenen Gemenge von Paraffin und Kopal- oder Dammarharz her, dem man bei 150° ein Öl oder Fett tierischer oder pflanzlicher Herkunft beimengt. Zur Herstellung von durchscheinendem Siegellack muß man von sorgfältig gebleichtem Schellack, sehr dickflüssigem, hellfarbigem Terpentin und einer genügenden Menge Mastix ausgehen. Der verschmolzenen Grundmasse setzt man dann Kreide, Zinkweiß oder Permanentweiß zu.

Ein elastischer Siegellack wird nach **D. R. P. 210 965** hergestellt durch Verkneten von 100 Tl. Guttapercha und 10—25 Tl. Schellack unter Zusatz von 25 Tl. Kautschuklösung (in Benzin) bei etwa 100°.

Ein nicht tropfender Siegellack wird nach **Sauerwein, Dingl. Journ. 175, 86** hergestellt aus 50 Tl. Schellack, 10 Tl. venezianischem Terpentin und 20 Tl. Zinnober.

Ein Siegellackpulver wird nach **E. P. 15 180/1897** durch Verschmelzen von 6 Tl. Harz, 6 Tl. Schwerspat, 1 Tl. Schellack und 2 Tl. Venezianerrot gewonnen.

Auch aus einem Gemenge von Schwefel, Ziegelmehl, Sand, Zinn, Blei oder Wismut und Borax soll man nach **A. P. 643 251** einen verwendbaren Siegellack erhalten.

Nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1858, 545** stellt man Siegellack mit Docht her durch Einlegen der mit Wachs oder Stearin imprägnierten Baumwollfäden in eine geschmolzene Masse von 6 Tl. Bologneser Kreide, 6 Tl. Magnesia, 30 Tl. venezianischem Terpentin, 7 Tl. Terpentinöl, je 3 Tl. Mastix und Perubalsam, 44 Tl. Zinnober und 61 Tl. Schellack.

Nach **E. P. 13 027/1893** verwendet man zum Siegeln ein geschmolzenes Gemenge von 6 kg weißem venezianischem Terpentin, 5 kg Schellack, 50 g Campheröl und 10—20 g einer alkoholischen Farbstofflösung in das man lose gedrehte Baumwollfäden oder -dochte einbettet.

Über die Herstellung einer Siegellackkerze, die aus einer innen mit einem imprägnierten Brennstoffstrang versehenen Siegellackstange besteht, siehe **D. R. P. 249 592.**

Auf ähnliche Weise stellt man nach **E. P. 9805/1893** (vgl. **E. P. 2122/1902** und **E. P. 4664/1908)** Siegellackmassen mit eingelagerten Dochten her, die man vorher mit Paraffin oder Talg oder nach ihrer Behandlung in verdünnter Schwefelsäure auch mit Bienenwachs imprägniert. Vgl. **E. P. 15 689/1896.**

In **D. R. P. 263 351** wird empfohlen, Siegellackstangen, um sie unzerbrechlich zu machen, mit einer Magnesiumeinlage zu versehen, die in dem Maße verbrennt, als sich der Siegellack verbraucht.

Zur Verhütung der unbefugten Abnahme eines Siegelabdruckes ist in **E. P. 12 335/1895** ein eigentümliches Verfahren beschrieben, nach dem man der Siegellackmasse Kupfersulfat oder Eisensulfat zusetzt und nachträglich zur Prüfung die Oberfläche des Siegels mit einer Ammoniak- bzw. Ferrocyankaliumlösung bestreicht. Das Nichtauftreten einer Blaufärbung zeigt dann an, daß das seinerzeit aufgedruckte Siegel zur Herstellung eines Abdruckes oder zu sonstiger mißbräuchlicher Verwendung entfernt worden war.

Geigenharz erhält man nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 962** durch Zusatz von 90 Tl. weißem Kolophonium zu 10 Tl. geschmolzenem und bis zum Aufhören des Schäumens vorsichtig erhitzten Dammarharz, worauf man noch eine halbe Stunde im Dampfbade erhitzt und in Formen gießt.

Zur Herstellung von Geigenharz schmilzt man nach **Techn. Rundsch. 1907, 643** Kolophonium in einer kupfernen Pfanne, fügt 3—10% (die genauen Mengen sind durch Versuche festzustellen) Lärchenterpentin zu und gießt die Masse in die entsprechenden Formen.

Zur Reinigung des Geigenharzes gießt man seine alkoholische Lösung in destilliertes Wasser filtriert die käsige Fällung durch ein Tuch, preßt, verschmilzt die Masse noch feucht mit 5% Wachs und gießt sie in Formen. Vgl. auch die Reinigung des Kolophoniums durch Destillation mit Wasserdampf aus einer 400° heißen Retorte nach **Polyt. Zentr.-Bl. 1860, 140.**

In einem Referat in **Dingl. Journ. 125, 467** wird empfohlen, den Bogen nicht trocken mit Geigenharz einzureiben, sondern eine filtrierte Lösung von Animeharz in Alkohol mittels eines Pinsels auf die Bogenhaare aufzustreichen, trocknen zu lassen und die leicht verklebten Haare mit einem harten Pinsel wieder zu lockern. Ein so behandelter Bogen dient etwa 100 Stunden, ohne zu kratzen.

Neuere Vorschriften über Herstellung von Geigenharz bringt **L. E. Andés** in **R. U. R. 46, 198.**

91. Harzkitte (Baumwachs).

Die Beschreibung der Fabrikation, Eigenschaften usw., sowie Angaben einiger Rezepte von Harzkitten finden sich in **Farbenztg. 1915, 147.**

Man unterscheidet Harzschmelzkitte, knetbare Harzkitte oder Füllkitte und kaltflüssige Harzkitte, die aus Schellack, Kopal, Harzbalsam, Ölen usw. vor allem aus Kolophonium bereitet werden. Sie sollen fest haften, gegen mechanische oder thermische Einflüsse, Feuchtigkeit oder Dämpfe widerstandsfähig sein, elastisch bleiben und doch die Härte besitzen, daß die Kittstelle nicht schmierig oder klebrig wird.

Zur Herstellung von Harzkitten werden in einem eisernen, mit Kohle beheizten Kessel zuerst die leichtschmelzenden Harze bzw. das Harzöl geschmolzen, worauf man die schwerer schmelzenden Stoffe, wie Schellack, Kopal usw. allmählich unter Rühren hinzufügt. Bei Kautschukkitten kommt der kleingeschnittene Kautschuk ebenfalls in die heiße Harzschmelze. Soll Schwefel zugesetzt werden, so wählt man am besten die Schwefelblüte, die vorsichtig in die zwischen 130—150° heiße Harzschmelze eingetragen wird. Die flüchtigen Zutaten, wie Terpentinöl, Benzol oder Campher werden der Schmelze erst zugesetzt, wenn sie einigermaßen abgekühlt ist. Ebenso ist mit den Füll- und Farbstoffen zu verfahren. Die fertigen Kitte werden in metallische Formen gegossen, in Dosen oder Kästchen gefüllt oder zu Stangen ausgerollt.

Transparenter Harzschmelzkitt: 30 Tl. Kolophonium, licht, 60 Tl. Knopflack, 10 Tl. raffiniertes Harzöl.

Opaker keramischer Kitt: 50 Tl. Knopflack, licht, 15 Tl. Rubinschellack, dunkel.

Steinkitt: 60 Tl. dunkles Kolophonium, 7 Tl. Harzöl, 10 Tl. Schwefel, 3 Tl. Bleiglätte, 30 Tl. groben Quarzsand.

Säurefester Kitt: 80 Tl. Asphalt, 8 Tl. Schwefel, 6 Tl. Steinkohlenteer, 16 Tl. Schwerspat.

Kautschukkitt: 50 Tl. Harz, 48 Tl. Asphalt, 2 Tl. Wurzelkautschuk.

Celluloidwarenkitt: 40 Tl. Kolophonium, 40 Tl. Schellack, 5 Tl. Harzöl, 15 Tl. Campher.

Drechslerkitt: 50 Tl. Paraffin, 40 Tl. Kolophonium, 10 Tl. Carnaubawachs. (Mit fettlöslichen Anilinfarben entsprechend gefärbt.) **(K. Robaz, Farbenztg. 21, 147 u. 169).**

Nach **D. R. P. 136 017** löst man zur Herstellung eines billigen Kittes oder Farbenbindemittels 25 Tl. Kolophonium in einem verkochten Gemenge von 6 Tl. Leim und 50 Tl. Petroleum. Oder: 700 Tl. Harzöl werden so lange gekocht, bis das Schäumen aufhört, worauf man 300 Tl. Erdöl und schließlich Kreide zusetzt. **(E. P. 15 248/1915.)**

Einen kittartigen, warm anzuwendenden Klebstoff erhält man auch durch Ausgießen eines verschmolzenen Gemenges von 3 Tl. Kautschuk, 64 Tl. Schellack und 34 Tl. Erdölnaphtha auf Metallplatten. **(D. Ind.-Ztg. 1867, Nr. 10.)**

Zur Herstellung des **Lowitz**schen Zementes verrührte man 34 Tl. geschmolzenes Kolophonium, 65 Tl. Kreide und 1 Tl. Terpentinöl, goß das Ganze dann auf Blechtafeln aus und verarbeitete 60 Tl. der Masse heiß mit 120 Tl. Sand und 5 Tl. Teer. Bei der Anwendung wurden 60 Tl. der Masse in einem Kessel geschmolzen, 120 Tl. trockner Sand und 5 Tl. Steinkohlenteer darunter gerührt. **(Dingl. Journ. 107, 238.)**

Zur Herstellung eines Klebmittels für Gewebe, Leder u. dgl. schüttelt man ein Gemisch von 20 Tl. Schellack in 100 Tl. Aceton, während 2 Tagen 6—7 mal bei einer Temperatur von etwa 30° um, dekantiert und erhält so eine Flüssigkeit, die etwa 2% einer von dem Gummilack völlig verschiedenen, sehr elastischen und schmiegsamen Substanz enthält. Dieser Lösung setzt man nun eine 10proz. Celluloid-Acetonlösung zu und erzeugt so eine sehr rasch trocknende Klebsubstanz, die Gewebe bzw. Leder untrennbar miteinander verbindet. **(D. R. P. 253 984.)**

Die für gewisse Zwecke der Malerei und Lackiertechnik verwendeten Harzmischungen zum Kleben, ebenso wie die Harzmischungen (z. B. Mastixlösung) zum Befestigen von Bärten und Perücken, zeigen oft den Übelstand geringer Klebfähigkeit. Nach vorliegendem Patent soll diese Klebfähigkeit durch Zusetzen von geringen Mengen flüssiger Ester der aromatischen Säuren

zu den Lösungen erhöht werden. Beispielsweise werden 15 Tl. Kolophonium und 15 Tl. Sandarak in 70 Tl. Benzol gelöst, worauf man der erhaltenen Lösung 5 Tl. Benzoesäureäthylester zugibt. Als Lösungsmittel können auch Benzin, Chloroform, Alkohol, Äther u. dgl. verwandt werden. Zu beachten ist jedoch, daß manches dieser Lösungsmittel die Haut reizt und daher nicht zu Bartleim verwendet werden darf. **(D. R. P. 257 889.)**

Zur Gewinnung von Harzkittmassen, die sich wegen ihrer Widerstandsfähigkeit gegen heißes Wasser besonders zum Einkitten von Messerklingen oder Eßbestecken eignen, erhitzt man z. B. ein bei 180° allmählich neutralisiertes Gemenge von 100 Tl. Kolophonium und 20 Tl. Kalkhydratpulver nach Zumischung von 20 Tl. Gummiharz und 10 Tl. Cumaronharz solange auf 200°, bis eine Probe den Schmelzpunkt von 102° besitzt. Ist der Schmelzpunkt höher, so setzt man ihn durch Zusatz von Kolophonium und Cumaronharz herab. Schließlich füllt man die Masse mit 40 Tl. einer Mischung aus Kreide und Bimssteinpulver. **(D. R. P. 284 701.)**

Ein klarer goldgelber dickflüssiger Kaltleim aus Harz wird nach **Seifens.-Ztg. 1912, 577** hergestellt durch vorsichtiges Eintragen einer, bei gelinder Temperatur verschmolzenen Masse aus 85 Tl. rohem Fichtenharz und 5 Tl. Leinölfettsäure in 25 Tl. Sprit, in dem etwas spritlösliche gelbe Anilinfarbe gelöst ist. Man verdünnt dann und filtriert heiß durch Sackleinen.

Statt des Leimes empfiehlt es sich, zum Einkleben von Pinselhaaren in den Griff, nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 579**, Bakelitmasse zu verwenden, da diese gegen Farbenlösungsmittel, Seife und heißes Wasser außerordentlich widerstandsfähig ist. [98.] Formaldehydhaltige Kleister oder Klebstoffe zum Einkleben von Pinselhaaren oder Borsten sollen jedoch nicht Verwendung finden, da auch geringe Formaldehydmengen bei stetigem Einatmen schädlich wirken. **(Zentr. Bl. f. Gewerbehyg. 1922, 136.)**

Zur Herstellung eines Einschlußkittes für mikroskopische Präparate verschmilzt man nach **König, Fortschr. d. Med. 1886, 687,** 2 Tl. Wachs mit 7—9 Tl. gewöhnlichem Kolophonium, filtriert die verrührte Masse durch Gaze und verflüssigt sie vor dem Gebrauch jeweilig durch Eintauchen eines erwärmten Drahtes. Um zu verhüten, daß sich dieser Kitt in Immersionsölen löst, überzieht man den zwischen Objektträger und Deckglas befindlichen Lackrand mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Schellack.

Ein Ersatzprodukt für tierischen Leim wird nach **Seifens.-Ztg. 1912, 926** hergestellt durch Trocknen einer eingedickten Paste aus 2 Tl. Tierleim, 1 Tl. Stärke und 4 Tl. Jelutongharz in 10 Tl. Wasser.

Zur Herstellung von Baumwachs verschmilzt man 9 Tl. amerikanisches Pech, 9 Tl. gelbes Wachs, 6 Tl. Terpentin und 4 Tl. ausgelassenes Rind- oder Hammelfett und formt die pflasterartige Masse auf einem naßgemachten Brett zu Stängelchen, die zur Aufbewahrung in mit Fett, Wachs oder Öl getränktes Papier eingewickelt werden. **(Polyt. Notizbl. 1862, Nr. 21.)**

Als Wunddeckmasse für die Schnittstelle gepfropfter Bäume und Sträucher eignet sich ein Brei von Wasserglas und Schlämmkreide oder ein flüssiges Baumwachs, erhalten durch Auflösen von Kolophonium in Weingeist und Abdampfen der Lösung bei gelinder Wärme bis zur sehr dicken Sirupkonsistenz. **(Dingl. Journ. 156, 400.)**

Harzersatz und Kunstharz.

92. Kunstharze, Literatur, Allgemeines, Einteilung.

Über Harzersatzmittel und Kunstharze siehe **J. Alexander, Chem.-techn. Ind. 1920, Nr. 13.**

Die wichtigsten Ersatzprodukte für Schellack sind zusammengestellt in **Farbe und Lack 1912, 307.**

Das Ergebnis vergleichender Untersuchungen von Phenol-Aldehydharzen als Schellackersatz bringt **E. Fonrobert** in **Chem.-Ztg. 1922, 513.**

Über synthetische Harze berichtet ferner **R. Eller, Kunststoffe 6, 45.** Vgl. **Techn. Rundsch. 1913, 145 ff.**

Über Kunstharze schreibt **H. Rauch** in **Zeitschr. d. Öl- u. Fettind. 1922, 709.**

Eine Zusammenstellung der Ersatzstoffe und Präparate der Lackbranche nach der Patentliteratur bearbeitet von **M. Bottler** findet sich in **Kunststoffe 1912, 9.** Besprochen werden im Anschluß an die in derselben Zeitschrift **1911, Nr. 1, 2** u. **4** bzw. **Nr. 12** und **13** erschienenen Arbeiten über Kunstharze bzw. Metallresinate in erster Linie die Verfahren, die zur Gewinnung von Schellackersatzprodukten führen.

Die auf künstlichem Wege erzeugten Harzprodukte, die in ihren Eigenschaften den natürlichen Harzen nahekommen und dazu bestimmt sind, sie zu ersetzen, teilt **M. Bottler, Kunststoffe 1911, 3** (vgl. die Fortsetzung der Arbeit **ebd. 1913, 84**) in 6 Gruppen ein:

1. Hartharze. Man stellt sie aus Kolophonium entweder durch Erhitzen mit Kalk oder Oxyden des Magnesiums, Zinks, Mangans usw. her, oder man gewinnt sie durch Oxydation des geschmolzenen Kolophoniums mittels Luft. Sie besitzen einen höheren Schmelzpunkt als das Kolophonium selbst und kommen mit Terpentinöl verdünnt als Elektronorharze und Elektronorlacke in den Handel.

2. Harzsäureester, die aus Kolophonium erzeugt werden und aus ihm und anderen Harzsäuren mit Alkoholen unter Wasseraustritt entstehen. Sie zeichnen sich gegenüber den Naturharzen durch absolut neutrale Reaktion und ihre Haltbarkeit auch im Wasser aus, und dienen daher im Gegensatz zu den Hartharzen, die für Innendekorationslacke verbraucht werden, in erster Linie zur Herstellung von Außenanstrichen.

3. Harzähnliche Kunstprodukte, die ohne Verwendung natürlicher Harze aus hydroxylhaltigen organischen Körpern durch Kondensation mit Formaldehyd entstehen, schwer in Benzol löslich, unlöslich in Terpentinöl sind und unter verschiedenen Bezeichnungen (Novolack, Metakalin S usw.) in den Handel kommen.

4. Kunstprodukte harzähnlicher Art, die nicht schmelzbar und unlöslich sind und deren Hauptvertreter der Bakelit ist.

5. Resinite, das sind harzige in ihren Eigenschaften von allen Natur- und Kunstharzen wesentlich unterschiedene Körper.

6. Schellackersatzprodukte.

Alle diese Harzersatzmittel sind billiger als die Naturprodukte und unterscheiden sich von diesen auch durch ihr durchsichtiges, hellfarbiges bis braunes Aussehen, während die Naturprodukte zumeist nur durchscheinend sind, eine dunkle Kruste besitzen und erst auf häufig recht kompliziertem Wege gereinigt werden müssen.

Über Cumaronharze, ihre Herstellung und Verwendung s. **[273, 274]**.

Durch die bei der Harzhärtung erfolgende Überführung des billigen Kolophoniums in eine feste, nichtklebende Masse entstehen Produkte, die bei erhöhter Temperatur nicht erweichen.

Gehärtete Harze oder Hartharze sind geschmolzene harzsaure Metallverbindungen, die man durch einfaches Zusammenschmelzen der Harze mit Metalloxyden oder durch Esterifisierung der Weichharze oder durch deren Oxydation mit Luftsauerstoff bei gesteigerter Temperatur gewinnt. Diese Hartmattlacke werden nach verschiedenen Verfahren mit Anwendung von basischen Tonerdeverbindungen oder aus Gemischen von gehärtetem Kolophonium mit Monochlorbenzol und Spiritus oder durch Eintragen von Mangan-, Zink-, Blei- oder Eisenoxyd in die Harze hergestellt. Harzsaures Blei und Mangan dienen als Trockenmittel für Anstrichfarben, harzsaures Calcium zu Lackzwecken und als Isoliermaterial, harzsaures Kupfer zu Anstrichfarben, harzsaures Magnesium als Siegellack und harzsaures Eisen zum Wasserdichten von Geweben.

Die Harzester entstehen aus den Coniferenharzen durch Einwirkung von Alkoholen, Phenolen, Zuckerarten (Glycerin) in der Wärme im Vakuum, sie werden in ihrer Beständigkeit gegen Feuchtigkeit und Chemikalien durch weiteren Zusatz von Erdalkali- oder Metalloxyden verbessert und leisten dann als Esterharze in Außenlacken Witterungseinflüssen gegenüber sehr lange Widerstand. **(M. Bottler, Chem. Rev. 1910, 292 und 1911, 2 u. 32.)**

Kunstharze entstehen durch Kondensation von Formaldehyd mit Phenol, Kresol, Naphthol, Naphthalin, Phthalsäure unter Zusatz von Kondensationsmitteln wie Salzsäure, Natriumsulfit, neutralen oder alkalisch reagierenden Salzen als Kontaktsubstanzen. So erhielt der Erfinder **Baekeland** durch Kondensation von Phenol mit Formaldehyd unter Beigabe von Alkali und Kontaktsubstanzen verschiedenartige technisch verwendbare Produkte (A, B, C 98), von denen das wertvollste C-Produkt den unschmelzbaren, durch Alkalien nicht auflösbaren, harten, bearbeitbaren und nicht entzündlichen Bakelit darstellt. Resinit ist ein ebenfalls aus Phenol und Formaldehyd kondensiertes, physikalisch dem Bakelit ähnliches Produkt. Andere Kunstharze als Ersatz für Kopale, Elemi u. dgl. sind ähnliche Phenol-Formaldehydkondensate, die mit Kreide, Holzmehl, Stärke oder Asbest gefüllt werden.

Die Schellackersatzmittel teilt man nach **E. J. Fischer, Kunststoffe 1912, 151** ein in: 1. Natürliche schellackähnliche Harze; 2. schellackhaltige Ersatzmittel; 3. Ersatzmittel aus natürlichen Harzen oder harzhaltigen Abfallprodukten; 4. Ersatzmittel aus Phenolen oder Phenolderivaten; 5. Ersatzmittel aus Harz-, Holz-, Erdöl- usw. destillationsprodukten.

In **Seifens.-Ztg. 1912, 369, 393 u. 417** findet sich eine ausführliche Abhandlung von **F. Daum** über die Verfälschungen des Schellacks und über seine Ersatzmittel. Verfasser gibt Hinweise auf die verschiedenen Materialien, deren man sich bedient, um den Schellack zu verfälschen (Bienenwachsarten, Pflanzentalg, andere Harze und Fette usw.) und teilt die einfachen Hilfsmittel mit, derer man sich bedient, um solche Fälschungen zu erkennen.

Über das im Handel befindliche helle, fast unverseifbare und auch in alkoholischer Natronlauge fast unlösliche Kunstharz Sirius, das bei der Destillation dünnflüssige, nach Steinkohlenteerdestillaten riechende Öle von hohem spez. Gewicht liefert, siehe **P. Huth, Seifens.-Ztg. 42, 602.**

Die bisher bekannten Schellackersatzprodukte haben alle den Nachteil, weicher zu sein als das Naturprodukt, es läßt sich daher mit diesen Massen nicht der hohe Politurglanz erzielen wie mit Naturschellack, doch sind sie zur Herstellung dünner, dunkler und billiger Polituren sehr gut verwendbar.

Als Bernsteinersatz kommt das aus kleinen Bernsteinabfällen mittels hohen hydraulischen Druckes und erhöhter Temperatur gepreßte Ambroid in den Handel, während das Ambrosin ein aus Kopalen und Glimmer oder Asbest erwärmt gepreßter, säure- und bis 300° hitzebeständiger Körper von großer elektrischer Isolierfähigkeit ist.

Über die Verwendung der Kunstharze zur Bereitung säure- und alkalibeständiger Anstriche für den Innenraum von Handlöschapparaten, zum Imprägnieren von Magnetspulen, Transformatoren und Isolationspapieren, ferner zur Bereitung desinfizierend wirkender Anstrichmittel und zur Erzeugung eines Resinitfirnisses zum Emaillieren vergoldeter Gegenstände siehe **Andés, Farbenztg. 24, 1198** und die folgenden Kapitel des vorliegendes Abschnittes.

93. Harzhärtung.

Zu den wertvollsten nicht klebrigen Hartharzen, die sich mit dem Fingernagel oder mit einem Gipskrystall nicht ritzen lassen, zählen in erster Linie Bernstein und ostafrikanische Kopale, während die jungen Harze ebenso wie die recent fossilen (Manila- und Hymenaea- bzw. Kauri-, Neukaledoniakopal) weniger wertvoll sind. Um nun die an Wert völlig zurücktretenden Weichharze und Balsame zu härten, wendet man besonders im Hinblick auf das in großer Menge zur Verfügung stehende Kolophonium verschiedene Härtungsverfahren an, erhitzt also die Harze für sich oder mit Metalloxyden, Metallen, Erdalkalien oder Schwefel. In **Seifens.-Ztg. 42, 686, 705** beschreibt **O. Prager** die Eigenschaften und die Verwendung der Hartharze und bringt Vorschriften zur Herstellung von Hartharzlacken. Man erhält so Produkte, die sich gut zu hellen Lacken verarbeiten lassen und hitzebeständig sind, allerdings bleibt eine, wenn auch geringe Klebrigkeit der Harzmasse stets noch bemerkbar.

Über gehärtete Harze siehe die Artikelserie von **M. Bottler** in **Chem. Rev. 1910** und **1911 (Nr. 12** bzw. **1** und **2)**.

Zur Härtung von Harz erhitzt man 100 Tl. des Harzes nach **Farbenztg. 1908, 1159** mit 6 bis 10% Kalkpulver auf 260°, setzt das Öl zu, wobei sich die Masse auf 220—200° abkühlt und erhitzt nun wieder auf 260°, um bei dem nunmehr auftretenden Schäumen den Härteprozeß zu unterbrechen. Man fügt nun Trockenmittel hinzu, kühlt auf 170° ab und verdünnt. Zur Herstellung eines guten Härtepulvers wird böhmischer Kalk durch Benetzen mit Wasser gelöscht, bis er zerfällt und sodann gesiebt.

Nach **Drog.-Ztg. 1908, 174** verfährt man folgendermaßen: Das verflüssigte, vom Wasser befreite Harz wird auf 160—170° erhitzt, worauf man langsam unter beständigem Umrühren nach und nach unter Steigerung der Temperatur auf 200° 7% trockenes gesiebtes Kalkhydrat einträgt. Sobald auch nur eine geringe Verdickung bemerkbar wird, stellt man das Eintragen ein und entfernt den Kessel vom Feuer. Vorteilhaft kann man auch das Kalkhydrat vorher mit Leinöl verreiben, um eine gleichmäßige Einwirkung und Verteilung zu erzielen.

Nach **D. R. P. 39 440** schmilzt man zur Herstellung von Hartharz 100 Tl. Kolophonium und gibt der dickflüssigen Masse bei ungefähr 110° je nach dem gewünschten Resultat 2,5—25 Tl. Zinkoxyd oder für dunklere Firnisse Blei-, Eisen- oder Manganoxyd zu. Man erhitzt dann auf 185°, bis nach wenigen Minuten die Masse dick und hart wird und erhöht evtl. die Temperatur zur Herstellung eines Produktes von schönerem Aussehen noch während kurzer Zeit auf 205°. Nach dem abhängigen **D. R. P. 80 000** ist das Kolophonium-Kalkprodukt als Kautschukersatz verwendbar.

Zum Verdicken der Harze und zur Erhöhung ihres Schmelzpunktes (Bildung harzsaurer Salze) tropft man in die auf ungefähr 200° erhitzten Schmelzen nach **D. R. P. 76 773** und **Zusatz 109 584** gewöhnliches, hartes Wasser ein.

Nach **Ö. P. 4268 (vgl. E. P. 7625/1901)** behandelt man Kolophonium oder andere Weichharze, um sie zu härten, in geschmolzenem oder feinverteiltem Zustande mit einem warmen Luftstrom, bis der Schmelzpunkt des Harzes nicht mehr steigt. Dieser läßt sich weiterhin erhöhen, wenn man das Produkt noch einmal umschmilzt.

Um Harz zu oxydieren (härten), setzt man es nach **A. P. 1 410 211** in fein zerkleinertem Zustande der Einwirkung von wässeriger Wasserstoffsuperoxydlösung aus.

Zur Herstellung möglichst neutraler Hartharze sättigt man Kolophonium, Fichtenharz, Erdharz, Kopal- oder Animeharze oder auch die nach **D. R. P. 32 083** gewonnenen Produkte (man kann auch Erdöldestillationsrückstände verwenden) mit einem hochsiedenden oder nicht flüchtigen Alkohol, wie Glycerin, Phenol, Kresol oder Zucker, setzt dann bei höherer Temperatur überschüssiges Metalloxyd, z. B. eines Erdalkalimetalles, des Aluminiums, Magnesiums oder Zinks, bei dunklen Harzen auch eines Schwermetalles zu und erhitzt solange auf 250—310°, bis die Oxyde gelöst sind und die Wasserbildung aufhört. Die Produkte werden noch härter, wenn man das hocherhitzte Kunstharzgemisch im Vakuum destilliert und evtl. gleichzeitig indifferente Gase oder leichtflüchtige Stoffe durch die Masse leitet. Die Produkte sind in Äther, Benzin, Terpentinöl und Chloroform leicht, in Alkohol schwerer löslich und dienen nicht nur zur Bereitung von Lacken und Firnissen, sondern auch zur Isolierung von Metallen, die durch saure Harze angegriffen würden. **(D. R. P. 80 187.)**

Zur Herstellung harter, harzartiger Körper vermischt man nach **D. R. P. 69 441** geschmolzenen Manilakopal mit gleichen Teilen Kolophonium und erhitzt 100 kg des Gemisches mit 10—11 kg Glycerin oder einer Lösung von 5 kg Mannit in 6 kg Glycerin bei einem Druck bis zu 2 Atm. auf 180—280°, evtl. in einem Strome indifferenter Gase. Die Masse wird solange mit Alkohol gekocht, bis eine mit Äther zerriebene Probe an Wasser und Soda keine löslichen Bestandteile mehr abgibt; man steigert dann die Temperatur, setzt dem dickwerdenden Produkte Leinöl zu, destilliert evtl. (für die Herstellung der Hartharz-Produkte) die weichen Anteile ab

und setzt für die Erzeugung trocknender Lacke am Schluß der Destillation $^1/_2$—2% Mennige und Braunstein hinzu, um schließlich das zur Homogenität erhitzte Gemenge auf flachen Blechen erstarren zu lassen.

Nach **D. R. P. 75 119** erhitzt man 100 Tl. Kolophonium zu demselben Zweck mit 8—10% Glycerin auf 180—210° (zweckmäßig in Vakuum), erhöht dann die Temperatur auf 310°, um sämtliche leicht flüchtigen Bestandteile zu vertreiben, fügt 3 Tl. mit Leinöl verriebenes Ätzkalkpulver hinzu und läßt die homogene Masse rasch erkalten.

Zum Verdicken bzw. Festigen der Harze, fetten Öle und Trane behandelt man die Rohprodukte nach **D. R. P. 150 882** mit Aluminiumchlorid und verwendet die Masse in dieser Form zur Herstellung von Lacken und Firnissen, sowie als Faktisersatz in der Kautschuktechnik.

Nach **D. R. P. 200 524** verwendet man zur Härtung der Harze (das Verfahren ist auch auf Teerprodukte anwendbar) die gebrauchte Gasreinigungs- (**Laming**sche) Masse, die bis zu 50% Schwefel in sehr feiner Verteilung, neben Eisenoxydulhydrat und wasserlöslichen Produkten der Cyan- und Ammoniakabsorption enthält. Diese Produkte werden mit Wasser ausgelaugt, die Gasreinigungsmasse wird getrocknet, gesiebt und in einer Menge von etwa 12% dem zu härtenden Teer beigemengt. Das erhaltene asphaltartige Pech ist in Rohbenzol löslich und als Eisenlack, Dachanstrich usw. verwendbar.

94. Preß-, Kunst-, Ersatzbernstein.

Über künstlichen Bernstein siehe **K. Miksch, Kunststoffe 6, 191.**

In **Kunststoffe 1917, 120** bringt **Marschalk** u. a. eine Patentliste über Bernsteinersatz.

Über die Unterscheidung der verschiedenen Bernsteinersatzmittel (Celluloid, Glas, Kolophonium und Kopal) berichten **J. Marcussohn** und **Winterfeld** in **Kunststoffe 1911, 281.**

Über die Erkennung der aus geschmolzenen Lackharzen, gehärtetem Kopal, gepreßten Bernsteinstückchen oder anderen Stoffen hergestellten Bernsteinersatzmittel siehe **J. Marcusson** und **G. Winterfeld, Materialprüf.-Amt 30, 191.**

In **Kunststoffe 1911, 125** (vgl. **auch S. 281**) bringt **F. Erban** eine Übersicht über Herstellung und Anwendung von Ambroid und anderen Bernsteinersatzmitteln. Vgl. **Techn. Mitt. f. Mal. 28, 85**: Man erhält künstlichen Bernstein entweder durch Zusammenpressen von Afallbrocken oder Bernsteinstaub, oder aus dem natürlichen Kopal.

Nach **Zeitschr. f. Drechsler 1911** wird Preßbernstein durch Zusammenpressen von Bernsteinabfall erhalten, wenn man diesen in luftabgeschlossenen Formen möglichst rasch auf Temperaturen von höchstens 250° erhitzt, da bei langsamer Erhitzung die Wolkung des Bernsteines wegen des Entweichens der Bernsteinsäure verschwindet. Das Material wird sofort heiß unter einem Druck von 200—400 kg pro qcm gepreßt. Stets ist, wie erwähnt, bei Herstellung dieser aus Bernsteinabfall hergestellten neuen, größeren Bernsteinmassen zu beachten, daß die Erhitzung niemals bis zu etwa 300° gesteigert werden darf, da bei dieser Temperatur die Zersetzung des Bernsteins unter Abspaltung von Bernsteinsäure erfolgt. Aus dieser Ursache ist auch das Schmelzen des reinen Bernsteins noch schwieriger ausführbar, da er, um ihn gießen zu können, auf 350° erhitzt werden müßte, bei welcher Temperatur jedoch die Bestandteile, die Farbe und Eigenschaften des Bernsteins bedingen, sich verflüchtigen. Die Abfälle werden daher stets nur in einem Ölbad bei etwa 150° zum Erweichen gebracht und unter entsprechend hohem Druck (bis zu 3000 Atm.) gepreßt.

Die Einrichtungen, die zur Herstellung von Gegenständen aus Preßbernstein dienen, beschreibt **P. Hoffmann** in **Kunststoffe 1913, 121.**

Nach **D. R. P. 160 094** extrahiert man den gepulverten Bernsteinabfall wiederholt mit warmem Chloroform oder Äther, entfernt aus der filtrierten Bernsteinlösung das Lösungsmittel durch Destillation, mahlt das zurückbleibende gelblichweiße Harz mit der 100fachen Menge gepulvertem Kopalharz oder Bernstein und preßt das Harzpulver hydraulisch in heizbaren Kammern. Nach dem Zusatzpatent setzt man dem so erhaltenen Gemenge von α- und β-Harz mit Kopalharz noch Bernsteinsäure zu, die in der Masse schmilzt, beim Erkalten krystallisiert und dem Produkt neben größerer Festigkeit ein dem natürlichen Bernstein gleichendes wolkiges Aussehen verleiht. (**D. R. P. 162 645.**)

Zur Umwandlung von Kopal in eine bernsteinähnliche Masse erhitzt man ihn bei einem Druck von 16—20 Atmosphären mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser, das pro Liter 5 g Bernsteinsäure gelöst enthält. Nach 48 Stunden erhält man Stücke, die wie echter Bernstein aussehen, aber spröde sind. Man erhitzt sie daher in Muffeln 12 Stunden auf 50°, 24 Stunden auf 100 und schließlich weitere 24 Stunden auf 130°. Die so erhaltene Masse gleicht vollständig dem natürlichen Bernstein. Durch Zusatz von Benzoe- statt Bernsteinsäure wird das Produkt weicher. (**D. R. P. 207 744.**)

Zur Umwandlung von Kopal in eine bernsteinähnliche Masse kocht man das Harz zur Entfernung der Verwitterungskruste und zur Lockerung der unter ihr befindlichen Gänsehaut nach **D. R. P. 247 784** zunächst 2—3 Stunden mit Wasser in offenen Gefäßen, zerkleinert die Stücke sodann und behandelt sie in einem besonderen, gegen Explosionsgefahr gesicherten Gefäß solange mit Schwefelkohlenstoff, bis die Kopalmasse erweicht und knetbar ist. Sie wird dann unter starkem Druck geformt, worauf man die Platten zur Gewinnung des bernsteinartigen Rohstoffes längere Zeit einer gleichmäßigen Hitze von etwa 120° aussetzt. Die sonst gebräuchliche

Behandlung des Kopals mit Borax macht das Material speziell zur Herstellung von Ambroid (Kunstbernstein) unverwendbar, da das Produkt spröde wird und zahlreiche Hohlräume enthält, während die Verarbeitung nach dem vorliegenden Verfahren eine dem Bernstein in jeder Hinsicht gleichende, namentlich ebenso hitzebeständige Kunstmasse liefert, die, wie der Bernstein, bei 230—245° bearbeitet werden kann.

Nach **D. R. P. 257 065** stellt man eine bernsteinähnliche Masse her aus 100 kg Kopal, 75 kg Aceton und 20—30 kg Ultramaringrün oder -weiß. Das innige Gemenge wird zur Vertreibung des Acetons erhitzt, 40 Minuten bei 300° geschmolzen und in Formen gegossen, worauf man unter Preßdruck erkalten läßt.

Ein Bernsteinersatz wird nach **D. R. P. 22 729** in der Weise hergestellt, daß man 1 Tl. Terpentinharz schmilzt und 2 Tl. Schellack und 1 Tl. weißes, wasserhelles, geschmolzenes Kolophonium zugibt.

Nach **D. R. P. 70 211** werden aus Knochen verfertigte Gegenstände in Pflanzenöl, dem etwas Kaliumbichromat zugefügt ist, bis zum Schäumen des Öles gekocht, worauf die Gegenstände nach dem Erkalten poliert werden. Der Bichromatzusatz regelt den Farbton des Bernsteinersatzproduktes.

Hervorhebenswert ist die Mitteilung in **Edelmet.-Ind. 1912, 395,** daß die künstlichen Produkte, die ausschließlich als Bernsteinersatzmittel in den Handel kommen sollten, den natürlichen Bernstein fast vollständig verdrängt haben.

95. Harzsäureester.

Die sog. Lackester des Handels sind entweder reine Glycerinester des Kolophoniums, das zum größten Teil aus dem Anhydrid der Abietinsäure besteht, oder es sind Metallester, zu deren Härtung neben Glycerin ein geringer Prozentsatz von Metalloxyden verwendet wurde, und schließlich kommen auch Kompositionen von Harzsäureestern mit Harz, z. B. geschmolzenem Kopal, oder mit Harzkalk vor. Im allgemeinen gewinnt man die Ester nach der von **Schaal** angegebenen Methode, und vermag so an einen Glycerinrest drei Moleküle Harzsäure zu binden. Im Handel erscheinen diese neutralen und gegenüber den Auslandsstoffen auch härteren Harzpräparate in hellgelben bis dunkelbraunen harten Stücken, die auf den Bruchflächen Harz- bis Glasglanz zeigen und in dickgekochtem Leinöl oder in Holzöl löslich sind. In Spiritus lösen sich meistens nur die noch sauren, nicht genügend veresterten Präparate, worauf bei der Verwendung Rücksicht zu nehmen ist. Die neutralen Ester dienen besonders zur Herstellung von Emailfarben und witterungs- und wasserbeständigen Öllacken, in Kombination mit Hartharzen und Kopalen aber auch zu jeder anderen Art von Lackprodukten. **(M. Bottler, Chem. Rev. 1911, 51 u. 75.)**

Zur Herstellung von Harzsäureestern, die die Lackharze bei der Herstellung von Lacken und Firnissen ersetzen sollen, erhitzt man die Harzsäuren mit Alkoholen oder Phenolen mit oder ohne Druck, evtl. in Gegenwart von die Kondensation befördernder Agenzien, und scheidet das erhaltene Gemisch durch Destillation in weichere und härtere Ester und in ölige Teile. **(D. R. P. 38 467.)**

Die natürlichen Harze enthalten neben den Harzsäuren **[61]** auch niedriger siedende, weichere Bestandteile, die den Veresterungsprozeß stören würden. Man destilliert die Harze daher im Vakuum bis zur Entfernung der flüchtigen Produkte (etwa bei 350°), verestert den Rückstand der Destillation, z. B. mit etwa 15—17% Resorcin, und erhält so nach vollendeter Wasserabspaltung den Harzsäureester, der in hervorragender Weise zur Lackbildung geeignet ist. Man kann während des Prozesses auch Luft durchleiten oder die Veresterung bei Gegenwart organischer oder anorganischer Säuren bewirken. Näheres in **Andés** Buche, Die Harzprodukte 1905, S. 285ff.

Zur Herstellung von Harzsäureestern erhitzt man ferner nach **D. R. P. 75 119** 100 kg Abietinsäure in einer kupfernen Blase auf 180—210° und läßt in einem Vakuum von 100 mm 10—12 kg Glycerin einfließen, um nachträglich die Temperatur auf etwa 280° zu steigern, bis die Verbindung vollzogen ist. In ähnlicher Weise lassen sich harte, harzartige Körper durch Zusatz anderer hydroxylhaltiger Verbindungen (Resorcin, Phenol, Naphthol, Zuckerarten) mit oder ohne Zusatz von Glycerin herstellen. Um diese harzartigen Körper, deren Bildung durch Zusatz wasserentziehender Stoffe (z. B. $^1/_2$—2% Borsäure) befördert wird, weiter zu härten, steigert man noch die Temperatur und setzt, wenn die Masse dick werden sollte, Leinöl zu, so daß unter Mitverwendung eines Stromes indifferenter Gase sehr harte, harzartige Körper in der Retorte zurückbleiben, denen man, wenn sie zu rasch trocknendem Lack verarbeitet werden sollen, schließlich Mennige oder Braunstein zusetzt und bis zur Lösung weiter erhitzt. Die auf flachen Blechen erstarrten Produkte sind in Weingeist wenig, leicht dagegen in Terpentinöl, Leinöl, Äther und Benzin löslich und werden in bekannter Weise zu Lacken und Firnissen verarbeitet. Sie sollen den natürlichen Lackharzen in mancher Hinsicht, z. B. durch ihre leichte Mischbarkeit mit Farben, ihre Neutralität und chemische Inaktivität überlegen sein. Man verschmilzt z. B. je 50 kg Kopal und Kolophonium, setzt bei 180—210° ein Gemenge von 6 kg Glycerin oder von 16 kg Phenol und 7 kg Glycerin und 1—2 kg Borsäure zu und erhitzt nun bei gewöhnlichem oder Überdruck, evtl. in einem Strom indifferenter Gase, bis auf 280° und gibt der Masse, wenn sie dick werden sollte, Leinöl zu. Nach **Zusatz D. R. P. 75 126** läßt sich das Verfahren insofern modifizieren, als man Harze und Harzsäuren zu gleicher Zeit verwenden kann.

96. Kunstharze (Schellackersatz) aus Harz, Öl-, Fett-, Harzölsäuren.

Über Herstellung des Kopalersatzes „Ambrolgummi" aus oxydiertem Kolophonium siehe **D. R. P. 128 034.**

Zur Herstellung von Schellackersatzprodukten aus Kolophonium breitet man dieses oder seine Metalloxyd- oder esterartigen Verbindungen nach **D. R. P. 128 034** in dünner Schicht aus, erhitzt die Masse auf eine unter dem Schmelzpunkt des betreffenden Harzkörpers liegende Temperatur und behandelt sie mit Sauerstoff.

Durch Kondensation von Formaldehyd nach **D. R. P. 183 185** mit Copaivabalsam oder nach **D. R. P. 203 874** mit derselben Menge Kolophonium in der 4fachen Menge Alkohol unter dem Einflusse von Salzsäuregas in der Kälte oder Schwefel-, Ameisen- oder Essigsäure (letztere beide beim Erwärmen) erhält man ein hochschmelzendes Harz, das sich in flüchtigen Lösungsmitteln leicht löst und nach ihrer Verdunstung einen glänzenden, leicht auftrocknenden Lack liefert.

Nach **D. R. P. 207 549** erhält man ein Ersatzprodukt für Schellack durch Versetzen eines verschmolzenen Gemenges von 6 kg Kolophonium, 3 kg Sandarak und 1 kg Elemiharz mit 50 g Formaldehyd. Die Schmelze beginnt zunächst stark zu schäumen und liefert schließlich ein klares Produkt, das sich wie Naturschellack verhalten soll. Vgl. **F. P. 361 539.**

Zur Herstellung eines Schellackersatzes werden aus dem zerkleinerten Rohmaterial (Kolophonium, Rohharz, Terpentin usw.) nach Abtreibung des Terpentinöles die krystallinischen Harzsäuren mit einem Lösungsmittel herausgelöst, worauf man die amorphen aus oxydierten Harzsäuren bestehenden Bestandteile durch andere Lösungsmittel für sich isoliert. Die amorphen Produkte werden mit Glycerin usw. in bekannter Weise gehärtet; das so erhaltene Produkt kann in Spiritus gelöst, auch mit anderen Harzen vermischt, als Anstrichmittel verwendet werden. **(D. R. P. 337 903.)**

Nach **D. R. P. 178 894** löst man 56 kg Manilakopal, Sandarak oder Akaroidharz in einer kochenden Lösung von 9 kg 100proz. Ätzkali in 140 l Wasser, fügt 5% vom Harzgewicht Holz- oder Leinölsäure zu, filtriert kalt, verdünnt etwas mit Wasser, fällt mit verdünnter Schwefelsäure aus, wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Wasser, trocknet und löst ihn in Alkohol auf (Achatschellack des Handels).

Nach **D. R. P. 206 447** wird ein Schellackersatz hergestellt aus einem alkoholischen Auszug von Kopalharz und Olein. Man löst den Kopal in der Wärme in 95grädigem Spiritus, trennt die Flüssigkeit vom Rückstande, vermischt sie mit Olein, destilliert bei etwa 50° im Vakuum den Alkohol ab und bringt den im kalten Zustande pulverisierbaren Rückstand in geeignete Handelsform. Nach **Zusatz 209 217** können auch andere Öle, Fette oder die zugehörigen Säuren (Palmitinsäure, Stearinsäure, Ceresin, Ricinusöl usw.), wenn sie alkohollöslich sind, als Zusatzmittel dienen. Man erhält nach diesem Verfahren ein von Säure leicht befreibares, in Alkohol völlig lösliches Produkt das glänzend eintrocknet und genau wie Schellackpolitur verwendet werden kann.

Zur Herstellung eines Schellackersatzes, der in warmem, borax- oder ammoniakhaltigem Wasser löslich ist, löst man $12^1/_2$ kg weichen Manilakopal in einer Lösung von $2^1/_2$ kg festem Ätzkali in 45 l Wasser kochend auf, filtriert, dampft auf 25 kg ein und setzt der noch warmen Kopallösung eine Gallerte zu, die man durch Verrühren von 1,25 kg Casein mit Salmiakgeist herstellt. Die Masse wird auf flache Formen gegossen und anfänglich bei niedriger Temperatur, später bei 105° völlig eingetrocknet, so daß sich das Produkt mahlen läßt. **(Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1910, 436.)**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 658,** wird ein Schellackersatz hergestellt aus 30 Tl. Manilakopal oder Sandarak durch Lösen in 13,5 Tl. 33proz. Kalilauge und 50 Tl. kochenden Wassers; man verdünnt, filtriert, fügt eine heiße Lösung von 1 Tl. Handelsstearin in 1 Tl. Kalilauge und 10 Tl. Wasser zu und fällt das Ganze mit Mineralsäure aus. Man filtriert, wäscht und trocknet.

Zur Herstellung eines Schellackersatzes löst man 100 g Kopal nach **D. R. P. 187 844** in einer kochenden Lösung von 20 g Ätznatron in 500 ccm Wasser, filtriert nach dem Abkühlen und versetzt solange mit unterchlorigsaurem Natron in gesättigter wässeriger Lösung, bis sich der entstandene Niederschlag beim Umrühren nicht mehr auflöst. Durch Zufügen einer Mineralsäure fällt man dann das gechlorte Harzprodukt aus. Nach einer anderen Ausführungsform chloriert man die Harze gleichzeitig mit Fettsäuren oder anderen zur Erweichung der Harze geeigneten, sauer reagierenden Produkten, und oxydiert die auf irgendeinem Wege erhaltenen Chlorprodukte dann erst. Die Präparate besitzen krystallinisches Gefüge, schmelzen höher als die Rohharze und finden in der Seifen-, Klebmittel-, Polier- und Lackierindustrie Verwendung.

Zur Herstellung harzartiger Körper versetzt man 100 Tl. Terpentinöl (russisches oder polnisches Kienöl) nach **D. R. P. 191 011** tropfenweise unter Kühlung auf 40° mit 200 Tl. 66grädiger Schwefelsäure und fügt sodann ebenfalls tropfenweise, bei Temperaturen, die auch 40° nicht übersteigen sollen, 55 Tl. Formalin (etwa 40proz.) zu. Man läßt 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und neutralisiert mit 24proz. Ammoniak, wobei die schwarze Farbe der abgeschiedenen Harzmasse nach Schwarzgrün umschlägt. Man kühlt dann ab, entfernt die wässerige Lösung, kocht die Masse mit wässerigem Ammoniak aus, wobei sie gelb wird, wäscht wiederholt mit Wasser aus, trocknet bei 70—80° und destilliert das schließlich schäumende Produkt durch Weiterhitzen auf 290°. Beim Erkalten erhält man ein schwarzbraunes, hartes Harz, dessen Lösungen in Essigester oder leichtem Steinkohlenteeröl schnell trocknende, elastische Lacke geben. Die Ausbeute beträgt 80—83% vom Ausgangsmaterial.

Nach **D. R. P. 222 512** erhält man weiße, in Alkohol und Äther, Aceton und Chloroform lösliche Kondensationsprodukte aus Harzsäuren oder hochmolekularen Fettsäuren durch Umsetzung mit den Salzen aromatischer Amine; man erhitzt dann die erhaltenen harz- bzw. fettsauren Aminsalze mit Formaldehydlösung und gelangt so zu Harzersatzstoffen für die Lackbranche.

Nach **D. R. P. 346 699** erhält man harzartige Körper durch Wechselwirkung aromatischer Sulfochloride mit den Salzen der Harz-, Humus- und Lignocerinsäuren.

Ein Schellackersatz wird nach **D. R. P. 220 582** aus den Rückständen der Baumwollsamenölraffination hergestellt, dadurch, daß man sie zunächst in alkalischer Lösung oxydiert, wodurch die in ihnen enthaltenen Nichtfettstoffe ihre Fettlöslichkeit verlieren und in schellackartige Produkte übergehen. Man oxydiert z. B. mit Wasserstoffsuperoxyd, bis die Masse rostrot ist, stellt sauer und trennt die abgehobene fettige Masse mit einem Fettlösungsmittel von dem amorphen Harz, das schellackartige Eigenschaften hat. Das Fett, das nach Abdestillierung des Fettlösungsmittels hinterbleibt, wird in der Seifenindustrie verwendet.

97. Kunstharze aus Kohlenwasserstoffen (Chlorderivate), Aldehydbasen, Aldehyden, Ketonen.

Zur Herstellung von Harz- oder Schellackersatzprodukten bläst man durch 500 Tl. Isopren oder β-γ-Dimethylerythren, die sich in stark gekühltem, mit sehr wirksamem Rückflußkühler verbundenem Gefäß befinden, einige Blasen Borfluorid und erhält so unter stürmischer Reaktion ein gelbbraunes, klares, durchsichtiges, nur in Äther und Benzol leicht lösliches, Harz. Auf anderem Wege erzeugt man ein ähnliches Produkt durch Einleiten von Bortrichloriddämpfen in 200 Tl. Isopren bis zum Auftreten deutlicher Färbung. Nach 1—2tägigem Stehen wird das Isopren abdestilliert und die Substanz aus Äther umgelöst. **(D. R. P. 264 925.)**.

Zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Äthylen) mit wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen, die wenigstens 2 Doppelbindungen enthalten, benutzt man wasserfreie, anorganische Chloride, oder die Reaktionsprodukte einer früheren Darstellung, als Katalysatoren. Man erhält so teils feste, teils flüssige, in den organischen Lösungsmitteln, außer Alkohol, klebrig lösliche, amorphe, farblose Produkte, die wegen ihrer Unangreifbarkeit gegen Alkalien als Ersatz für farblose Naturharze wie Mastix und Schellack, verwendbar sind. **(D. R. P. 278 486.)**

Zur Gewinnung harzartiger Produkte kocht man 200 Tl. Dihydrobenzol mit 500 Tl. Eisessig und 30 Tl. konzentrierter Schwefelsäure 7 Stunden, destilliert den Eisessig im Vakuum ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und Sodalösung neutral und erhält so nach dem Trocknen eine glasartige, feste, in Benzol, Terpentinöl usw. leicht lösliche und aus diesen Lösungsmitteln als fester Überzug erstarrende Masse. Statt der Schwefelsäure kann man auch Chlorzink und andere Kondensationsmittel verwenden. **(D. R. P. 263 159.)**

Zur Herstellung harzartiger Produkte verrührt man 100 Tl. Benzylchlorid oder andere Benzylhalogenide der allgemeinen Formel $R \cdot CH_2 \cdot X$ mit 0,5 Tl. wasserfreiem Eisenchlorid bei gewöhnlicher Temperatur, und erhält nach Beendigung der kräftigen, gleichmäßigen Salzsäureentwicklung aus der wenig selbst erwärmten Masse, nach Entfernung des unverbrauchten Benzylchlorides mit Wasserdampf, ein blaßgelbes Produkt, das zur Reinigung mit Wasser fein gemahlen und mit Salzsäure digeriert ein chlorfreies, gelblich gefärbtes, in Spiritus unlösliches, wohl aber in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff lösliches Pulver liefert. Statt des Eisenchlorids kann man auch, jedoch dann in der Wärme, Aluminiumchlorid oder Chlorzink verwenden. Durch seine Löslichkeit in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff unterscheidet sich das Produkt von jenem, das man aus Benzylchlorid, Schwefelkohlenstoff und Aluminiumchlorid erhält. **(D. R. P. 280 595.)**

Zur Herstellung harzähnlicher Produkte löst man nach **E. P. 16 245/1907** 100 Tl. Naphthalin in 4—600 Tl. Chloroform und fügt sodann unter gutem Umrühren und mit Verwendung eines Rückflußkühlers 54—60 Tl. Methylal und 200 Tl. 97proz. Schwefelsäure hinzu. Die spontan auf 40° erwärmte Masse erhitzt man weiter auf 60°, vermischt mit Wasser, destilliert das Chloroform ab, filtriert, wäscht und mahlt den Rückstand noch naß. Man löst ihn schließlich in Chlorbenzol oder ähnlichen Lösungsmitteln, filtriert, dampft ab und erhitzt das Produkt zur Umwandlung in eine braungelbe, glasige, harzähnliche Masse kurze Zeit auf 200°.

Ausführliche Angaben über die praktische Herstellung eines für die Lackindustrie wichtigen Naphthalin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes mit Verwendung von Schwefelsäure als Kondensationsmittel bringt **Folchi** in **Chem.-Ztg. 1922, 714.**

Auch aus halogenisierten Naphthalinen und Formaldehyd erhält man bei Gegenwart von Säuren Kunstharze. **(D. R. P. 332 334.)**

Zur Veredlung der als Harzersatz dienenden technischen Chlornaphthalingemische erhitzt man sie auf 215°, entfernt durch einen Luftstrom die niedrig siedenden gesundheitsschädlichen Bestandteile und erhält ein Produkt, das 50—57% Chlor und nur 0,27% freie Salzsäure enthält. **(D. R. P. 327 704.)** Nach dem Zusatzpatent bewirkt man diese Entfernung der gesundheitsschädlichen niedrigsiedenden Bestandteile ebenfalls im Luftstrom (215°) bei Gegenwart metallischer Katalysatoren. **(D. R. P. 332 725).**

Das Verfahren des **D. R. P. 333 060 [281]** (Gewinnung hochviscoser Schmieröle) führt bei Abänderung der Arbeitsbedingungen vom hydrierten Naphthalin ebenfalls zu harzartigen Produkten.

Auch aus Tetrahydronaphtholen erhält man mit Formaldehyd bei Gegenwart von Kondensationsmitteln harzartige Produkte. (**D. R. P. 346 434.**) Nach dem Zusatzpatent entstehen die harzartigen Kondensationsprodukte aus ar-Tetrahydronaphtholen und Formaldehyd auch ohne, mit Acetaldehyd hingegen unter Zusatz von Kondensationsmitteln. (**D. R. P. 356 223—224.**)

Oder man bringt Metallhalogenide auf Naphthalin-Halogenadditionsprodukte oder auf halogenisierte Hydronaphthaline, evtl. im Gemisch mit aromatischen Kohlenwasserstoffen mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels zur Einwirkung. (**D. R. P. 332 391.**)

Auch durch Erhitzen von Anhydroformaldehydanilin für sich allein oder unter Zusatz geringer Mengen von Säure oder Alkali auf 100—200° erhält man ein schellackartiges, hartes Kunstharz, das als verbrennungsübertragendes Dichtungsmittel für Zünderladungen verwendet werden kann, wenn man während oder nach Bildung des Harzes Chlorschwefel zur Einwirkung gelangen läßt. (**D. R. P. 317 267.**)

Zur Herstellung von Kunstharz erhitzt man Anhydroformaldehydanilin allein oder unter Säure- oder Alkalizusatz mit oder ohne Anilinzusatz auf 130—140° C. (**D. R. P. 335 984.**)

Zur Herstellung kunstharzartiger Produkte geht man neuerdings auch vom Furfurol aus, das in großen Mengen als technisches Nebenprodukt anfällt und wegen seines Aldehydcharakters bei Anwendung geeigneter Katalysatoren mit phenolartigen Körpern unter intramolekularer Wasserabspaltung und Bildung braun bis schwarz gefärbter Bakelite oder hartgummiartiger Körper reagiert. Mit Halogenwasserstoffsäuren vollzieht sich die Kondensation schon in der Kälte, zuweilen muß sogar gekühlt werden. Eine Anzahl derartiger Körper, die sich zum Teil in Alkalien lösen und dann als Lacke oder sonst technisch verwertet werden können, beschreiben **E. Beckmann** und **E. Dehn** in **Zentr.-Bl. 1919, I, 440.**

Zur Gewinnung eines harz- bzw. lackartigen Körpers, der in organischen Lösungsmitteln löslich ist und für sich oder in Lösung auch mit anderen Lackkörpern verarbeitet werden kann, behandelt man Furfurol oder seinen Alkohol in Gegenwart von Säure mit Zink oder anderen Wasserstoff entwickelnden Metallen mit Ausnahme der Alkalimetalle. Letztere erzeugen, z. B. in Form des Amalgames verwendet, aus dem Furfurol Furfuralkohol. (**D. R. P. 307 622.**)

Nach **D. R. P. 365 541** erhält man einen harzartigen Kohlenwasserstoff, wenn man Benzaldehyd bei Schwefelsäuregegenwart auf die Homologen des Benzols mit 8 und mehr Atomen Kohlenstoff im Molekül oder auf ihre Gemenge einwirken läßt.

98. Phenolharze (Bakelitprodukte) allgemein.

Eine vollständige Übersicht über die Herstellung und Verwendung der verschiedenen Formaldehyd-Phenolkondensationsprodukte veröffentlichte **L. H. Baekeland** in **Chem.-Ztg. 1912, 1245.** Vgl. in erster Linie auch Jahrg. **1909, 316, 326, 347** u. **358.** Siehe ferner: **Chem.-Ztg. 1909, 857; 1913, 750; 1913, 733; Chem.-Ztg. Rep. 1912, 159; Zeitschr. f. angew. Chem. 26, I, 473.**

Die Herstellung der Formaldehydharze beschreibt zusammenfassend **Halle** in **Kunststoffe, 7, 149** u. **167.**

Näheres über die patentierten Verfahren zur Herstellung löslicher harzartiger Massen aus Phenolen und Aldehyden findet sich in dem Artikel von **Dr. Kausch, Kunststoffe 3, 301,** und **4, 268.**

Das Ergebnis vergleichender Untersuchungen von Phenol-Aldehydharzen als Schellackersatz bringt **E. Fonrobert** in **Chem.-Ztg. 1922, 513.**

Es dürfte kaum bekannt sein, daß Verbindungen von Formaldehyd und Phenolen oder Naphtholen als „amorph bis krystalinische in allen bekannten Lösungsmitteln unlösliche Körper" schon in **D. R. P. 99 570** beschrieben sind. Sie dienten als antiseptische Wundbehandlungspräparate. **[545.]**

Nach **L. H. Baekeland** erhält man die Phenolformaldehydkondensationsprodukte allgemein durch Einwirkung von Formaldehyd oder seinen Äquivalenten (Methylal, Trioxymethylen, Hexamethylentetramin) auf Phenol oder Phenolalkohole oder auf die durch Entwässerung der letzteren (z. B. des Saliretins) erhaltbaren, schmelzbaren inneren Anhydride bei Gegenwart von Alkali. Je nach der Arbeitsweise entsteht ein flüssiges bis festes, jedoch schmelzbares und lösliches, dem Novolack ähnliches Produkt A, das weiter erwärmt spröde, in der Hitze elastisch, jedoch unschmelzbar ist, in Aceton, ohne sich zu lösen, aufquillt (B) und durch weiteres Erwärmen in das Endprodukt C übergeht. Letzteres ist Bakelit, unschmelzbar, unlöslich und von besonderer Härte und Widerstandsfähigkeit. Dieses Endprodukt C entsteht ebenso wie aus Phenol aus Oxybenzylalkohol und ähnlichen Stoffen mit Formaldehyd, während aus den anhydrifizierten Phenolalkoholen die von verschiedenen Autoren als Novolack, Phenolharz, Schellackersatz oder Saliretinharz bezeichneten, schmelzbaren und löslichen Produkte resultieren. Zwischen beiden steht das Produkt B, das, ebenfalls unschmelzbar und unlöslich, in der Wärme erweicht und sich dann unter Druck formen läßt. Schließlich erhält man durch weitere Polymerisation beim Erhitzen Körper von unbegrenzter Löslichkeit oder Unlöslichkeit, hohem Schmelzpunkt und geringerer Härte und Widerstandsfähigkeit als jene des Produktes C. (Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 560,** und **25, 1039.**)

M. Ragg unterscheidet die Formolithe, das sind die Phenolformaldehydharze, nach der Löslichkeit und Schmelzbarkeit. So sind z. B. gewisse Arten des Bakelits unlöslich und unschmelz-

bar, andere, wie Bakelit A, B und die Resinite sind wohl löslich, liefern jedoch nur dann dauerhafte Anstriche, wenn der lackierte Gegenstand erhitzt wird. Issolin und ähnliche Produkte geben auch ohne Erhitzen verwendbare Anstriche und die Albertole lösen sich auch in zahlreichen, für andere Kunstharze nicht verwendbaren Lösungsmitteln, z. B. auch in fetten Ölen. Das Issolin soll besonders als Schellack- oder Manillaharzersatz als Isolierlack für Ankerwicklungen, zum Polieren des Holzes, als Klebelack, Glühlampenkitt, in der Feuerwerkerei und als Bindemittel in der Keramik dienen. **(Farbenztg. 25, 16 ff.)**

Nach Untersuchungen von **Coster van Voorhout** ist Bakelit Dioxydiphenylmethan (vielleicht in polymerisierter Form), das mit Spuren von Phenol und Formaldehyd in fester kolloidaler Lösung verbunden erscheint. Es gelang nämlich, bei der alkalischen Kondensation o- und p-Oxybenzylalkohol als Zwischenprodukte abzuscheiden und im Rückstand das Dioxydiphenylmethan zu isolieren, wobei mit berechneten Mengen Phenol und Formaldehyd und 0,5% Schwefelsäure während 2 Stunden unter Rückflußkühlung gearbeitet wurde. **(Zentr.Bl. 1920, II, 340.)**

Nach Untersuchungen von **W. Herzog** sind in diesen Phenol-Aldehydharzen 80—85% des Phenoles sehr fest, 15% jedoch lose etwa in Phenolätherform gebunden. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1921, I, 97.)**

Über Bakelit und seine Verwendung siehe **H. Lebach, Chem.-Ztg. 37, 733;** über Juvelith **F. Pollak, Kunststoffe 3, 382.**

Von den Handelsprodukten (Laccain, Schellackose usw.) zeichnet sich das Metakalin S durch seine Geruchlosigkeit aus. Vgl. die Herstellung dieses Produktes nach **D. R. P. 217 560.**

Über die Eigenschaften der Schellackose, besonders ihr von anderen Harzen unterschiedliches Verhalten gegenüber hohen Temperaturen, bei denen sie sich stark aufbläht und verkohlt, ohne zum Entflammen zu kommen, während die entwickelten Gase sich entzünden, siehe **Seifens.-Ztg. 1906, 977.**

Über die vielfache Verwendung des Bakelits und seiner verschiedenen Zwischenstufen (Resol, Resitol, Resit) findet sich ein Referat über einen Vortrag von **H. Lebach** in **Kunststoffe 1913, 259.**

Wegen ihrer bedeutenden Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien und wegen ihrer Härte können aus Bakelit gefertigte oder mit dem Phenolharz überzogene Gegenstände auch in Räumen Verwendung finden, die mit zersetzenden Dämpfen angefüllt sind. Flüssiger Bakelit gibt mit Asbestpulver oder Sand eine Masse, die so widerstandsfähig ist, daß man sie als Innenfutter für Chlorgasbomben oder andere Behälter für Metall angreifende Materialien verwenden kann. Die methylalkoholische, mit Amylacetat verdünnte Bakelitlösung dient zur Papierimprägnierung und weiter zur Erzeugung isolierender Materialien für die Elektrotechnik oder von Röhren, die recht beträchtliche Temperaturen aushalten und schließlich ist dieser Lack auch wegen seiner antiseptischen Eigenschaften ein vorzügliches Anstrichmaterial in Krankenhäusern.

Die Isolierfähigkeit von Bakelit A und C läßt übrigens nach Untersuchungen von **A. Vosmaer** mit der Zeit, vermutlich wegen der Wirkung von Ozon, rasch nach. **(Zentr.-Bl. 1920, 646.)**

99. Phenolharzbildung in neutraler oder alkalischer Kondensation.

Ursprünglich arbeitete man bei Bereitung der als Ersatz für Ebonit, Horn, Celluloid usw. dienenden Phenolharze ohne Kondensationsmittel. So erhält man z. B. ein undurchsichtiges bis gefärbtes derartiges Kunstprodukt durch Kochen von 3 Tl. Formaldehyd und 5 Tl. Phenol, folgendes Eindampfen der milchigen Flüssigkeit und schließliches Eintrocknen der Masse bei 80°. Helle Produkte wurden bei Licht- und Luftabschluß (z. B. unter einer Öldecke), gefärbte durch Zusatz von Farbstoffen oder Pigmenten erhalten. **(D. R. P. 173 990.)**

Zur Gewinnung der harten unschmelzbaren und unlöslichen Bakelitprodukte kondensiert man Phenol und Formaldehyd oder deren Reaktionszwischenprodukte evtl. bei Gegenwart von Füllmaterialien unter der vereinigten Wirkung von Wärme und Druck bis zur Bildung des Endproduktes. **(D. R. P. 233 803.)** Oder man erhitzt die Komponenten bis zur Bildung eines in Alkohol oder Glycerin unlöslichen, in Phenolen oder Aceton aber noch quellbaren, bei gewöhnlicher Temperatur harten, in der Hitze weich und elastisch werdenden Zwischenproduktes, das nach der Formung zur Bildung des Endproduktes weitererhitzt wird. **(D. R. P. 237 790.)**

Nach **A. P. 1 374 526** kocht man gleiche Gewichtsmengen Phenol und Formaldehyd ohne Katalysator, zieht nach Beendigung der Reaktion die wässerige, oben befindliche, 10% Formaldehyd enthaltende Schicht ab, bringt die gummiartige Reaktionsschicht in Formen und behandelt sie solange bei 100°, bis sie hart, unlöslich und wasserfrei geworden ist.

Verwendet man bei der Kondensation von Phenol und Formaldehyd neutrale oder alkalisch reagierende Salze als Kontaktmittel, so erhält man die von **H. Lebach** entdeckten Resinite. Man arbeitet nach dem zugehörigen **D. R. P. 228 639** in der Weise, daß man die Phenole mit mehr Formaldehyd oder mit mehr kondensierend wirkendem Salz erhitzt, als zur Bildung der in organischen Lösungsmitteln löslichen Harzprodukte erforderlich ist. Als Salze kommen in Betracht: Kaliumchromat, Natrium- oder Ammoniumsulfit, Natrium- oder Kaliumacetat, -bicarbonat oder -thiosulfat oder auch Trinatriumphosphat.

Der Zusatz indifferenter Salze (Pottasche, Soda, Sulfit, Natriumacetat, tertiäres Natriumphosphat) bewirkt die Vereinigung von Formaldehyd und Phenol zu einer Kunstharzmasse, die

bei gelindem Erhitzen zunächst eine gelbliche, leicht bewegliche Flüssigkeit, die Resinitmasse A, darstellt, die sich infolge ihres hohen Wassergehaltes nicht zur Herstellung fester Gegenstände, wohl aber als Imprägnierungsmittel für Holz, Pappe u. dgl. eignet. Destilliert man aus ihr das Wasser ab, so verdickt sie sich und bildet die viscose Resinitmasse B, die in der Kälte fest und in der Wärme plastisch ist. Weiter erhitzt gibt sie dann das unlösliche, unschmelzbare reine Resinit, das je nach dem Kontaktmittel hellgelb und durchsichtig bis purpurrot und opak ist, und in dieser Form oder in der Masse oder oberflächlich gefärbt, zur Herstellung kunstgewerblicher Gegenstände dienen kann. Ein Zusatz von Salzsäure zur Masse A oder B bewirkt die ähnliche Reaktion wie bei der normalen Bildung der Bakelitprodukte, setzt man jedoch 20—30% Stärke zu, so erfolgt die Reaktion, besonders bei Anwendung verdünnter Säure, erst nach längerem Stehen oder beim Erwärmen und man hat Zeit, die Masse zu formen oder zu stanzen. Diese Körper sind je nach dem Moment, den man während ihrer Bildung festhält, entweder Imprägnierungsmittel für poröse Substanzen wie Holz, Pappe u. dgl., denen sie Härte und Wasserfestigkeit verleihen, oder sie sind von vornherein als reine Resinite durchscheinende, unschmelzbare, für Schmuckgegenstände und als Emailersatz verwendbare Körper, schließlich ist die Resinitmasse C ein homogenes, elastisches Produkt, das als Ersatz für Steinnuß, Horn, Celluloid usw. dient. Weitere Einzelheiten über die Resinitmasse und die mutmaßliche Konstitution dieser Produkte bringt an Hand der Literatur **H. Lebach** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1598.** Vgl. **Kunststoffe 1912, 199.**

Zur Herstellung harzartiger Kondensationsprodukte erhitzt man 94 Tl. Phenol mit 25,7 Tl. wasserfreiem Trioxymethylen, das in Natriumsulfitlösung fast oder ganz unlöslich ist, mit 3 Tl. Wasser am Rückflußkühler in einem indifferenten Gasstrom auf 85°. Die Temperatur steigt spontan auf 113°, man erhitzt noch einige Zeit auf 100—110° weiter und erhitzt schließlich, bis die Masse klar ist, auf 160—170°. **(E. P. 13 431/1912.)**

Farblose, in entwässertem Zustande kaum gelblich gefärbte Kunstharze erhält man durch Wechselwirkung von chemisch reinem krystallisiertem Phenol und Trioxymethylen in einem Verdünnungsmittel. Das so erhaltene Harz erweicht in kochendem Wasser, löst sich in Alkohol, Aceton und Natronlauge und kann durch Zufuhr von weiteren Mengen Formaldehyd oder seinen Polymeren in plastische Massen verwandelt werden. **(D. R. P. 310 894.)**

Durch Verschmelzen von 4 Tl. Phenol und 1 Tl. Hexamethylentetramin bei Ausschluß von Wasser erhält man nach **A. P. 1 209 333,** je nach der Art der Arbeit, bei verschiedenen Temperaturen, oder in anderen Mengenverhältnissen, in verschiedenen Zeiten Kunstharze (neben Ammoniak als Nebenprodukt), die bei einem spez. Gewicht von 1,2—1,3 und einer Härte von 2,5—4 bei 100° oder bei sehr hohen Temperaturen oder nicht schmelzbar sind. Die Produkte sind löslich oder unlöslich, zeigen die Zähigkeit des Glases bis zu derjenigen des Holzes, eine Zugfestigkeit von 316,4 kg/qcm, eine Druckfestigkeit von 2250 kg/qcm, die elektrische Isolationsfähigkeit von 80 000 Volt/mm und den spezifischen elektrischen Widerstand von 28 × 10 Megohm/ccm. Die Harze sind in beliebiger Weise formbar und werden durch Einführung einer inerten Gruppe, also durch Verwendung von Anisol, Phenetol, statt des Phenols, heller und widerstandsfähig gegen Ätzalkali. Die Produkte werden wie ihre anderen Bekelitverwandten zur Herstellung von Firnissen und Lacken verwendet und kommen als Redmanol in den Handel. **(L. V. Redman, A. J. Weith, F. P. Brock,** Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 191.)**

Nach **A. P. 1 418 718** werden Phenolkondensationsprodukte aus Phenol, Formaldehyd, Wasser und Hexamethylentetramin hergestellt.

Zur Kondensation von Phenol, Aldehyden und Fetten oder Ölen wird, auf das Öl bezogen, dieselbe Menge Harz zugesetzt, worauf man mit soviel (etwa der doppelten Menge) Alkali behandelt, daß die Fette und das Harz verseift werden. Man destilliert dann das Wasser ab und gießt die Masse in Formen. **(A. P. 1 197 316.)**

Das Phenol-Formaldehydharz des **Norw. P. 34 558** soll dadurch verbessert werden, daß man ihm nach seiner Entwässerung Alkaliglycerat zusetzt.

Zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd setzt man dem Gemenge als Kondensationsmittel etwa 10% Ammoniak oder Anilin oder Alkali zu (berechnet auf die Menge des Phenols), entfernt das Wasser und härtet das Kondensationsprodukt. Dieses Härten erfolgt durch Erhitzen mit oder ohne Anwendung von Druck und kann in der Weise bewirkt werden, daß man, im Falle das Präparat als Firnis Verwendung finden soll, die Umwandlung des nur in der Kälte festen, sonst zähflüssigen Zwischenproduktes in die feste, lackartige Schicht auf dem Stoffe selbst, der mit dem Firnis behandelt werden soll, durch Erhitzen oder unter Druck erfolgen läßt. Die erhaltenen, harten, unlöslichen Endprodukte sind hell gefärbt, werden nicht brüchig und zeichnen sich durch hohe Isolationsfähigkeit aus. Man erhitzt z. B. das nach kurzem Kochen als zähes Harz ausgeschiedene Produkt aus 50 Tl. Phenol, 30—70 Tl. Formaldehydlösung und 1—10 Tl. wässerigem Ammoniak oder 1—7 Tl. Anilin oder 0,5—6 Tl. Ätznatron oder Soda unter Druck auf 120—200° und erhält so eine harte, unlösliche, unschmelzbare Masse. **(D. R. P. 281 454.)**

Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden, die unlöslich, unschmelzbar, säure- und alkalibeständig sind, lassen sich auch in der Weise herstellen, daß man 100 Tl. Phenol und 160—180 Tl. 40proz. Formaldehyd mit 10 Tl. gelöschtem Kalk oder 5 Tl. Cyannatrium auf 90 bis 120° oder gleiche Gewichte von Phenol und Formaldehyd mit 5% Natriumsalicylat und 2% Cyannatrium im offenen Gefäß auf 95—100° erhitzt. **(E. P. 138 061 und 139 147/1919.)**

Nach **A. P. 1 429 267** erhält man ein harzartiges Phenolkondensationsprodukt aus einem Phenolkörper und Methylendiphenyldiamin.

Kunstharze erhält man ferner durch Erhitzen von 30 Tl. Phenol und 27 Tl. Paraformaldehyd mit 5 Tl. Calciumcarbid (-nitrid, -silicid oder -phosphid) auf 100°. (**E. P. 154 656/1919.**)

Ein unlösliches, die Elektrizität nicht leitendes fettes Kunstharz erhält man durch Kondensation von Acrolein oder einem Harz oder dessen Polymerisationsprodukt mit Phenol und 1% Ätznatron. (**E. P. 141 059.**)

Nach **A. P. 1 429 265** gewinnt man harzartige Kondensationsprodukte durch Einwirkung von 100 Tl. Phenol und 100 Tl. 40proz. Formaldehydlösung in Gegenwart einer Lösung von 3—5 Tl. Natriumwolframat, 9—12 Tl. Natriumphosphat und 30—40 Tl. heißem Wasser durch Abtrennung der wässerigen Schicht vom Reaktionsprodukt.

100. Phenolharzbildung in saurer Kondensation.

Erhitzt man Formaldehyd mit überschüssigem Phenol in Gegenwart eines sauren Kondensationsmittels, so erhält man die durch Erhitzen nicht in Bakelit überführbaren schmelzbaren, löslichen Novolackharze, anscheinend definierte chemische Verbindungen, da sie auch aus Oxybenzylalkohol und Phenol unter Druck entstehen. Mit überschüssigem Formaldehyd im Rohr erhitzt gibt Novolack Bakelit, dieser geht jedoch durch Erhitzen mit Phenol nicht wieder in ein schmelzbares lösliches Harz über. (**L. H. Baekeland, Chem.-Ztg. 1909, 857.**)

In **Farbenztg. 1912, 936,** veröffentlicht **K. Robaz** Mitteilungen über die fabrikmäßige Herstellung des Formaldehydharzes Laccain. Man verwendet Gefäße aus feuerfestem Steingut oder, wenn bloß mit Dampf gearbeitet wird, Bottiche aus Hartholz, die ebenso wie jene stets mit guten Ventilationseinrichtungen versehen sein müssen. Man erhitzt beispielsweise 20 Tl. Phenol und 16 Tl. Formaldehyd mit 70 Tl. Wasser und 10 Tl. Salzsäure bis zum Beginn der Reaktion, entfernt, sobald die Masse zu kochen beginnt, das Feuer und wäscht den, von der zu einem neuen Ansatz verwendbaren Unterlauge getrennten Harzkuchen mit kochendem, zuerst alkalischem und dann reinem Wasser aus, erhitzt die Masse zur Verflüchtigung des unangegriffenen Phenols auf 180—185°, kühlt ab, parfümiert mit 0,4% Heliotropin und gießt das Kunstharz zum Erstarren in flache Formen.

Um die heftige Kondensationsreaktion von Phenolen (Naphthol) und Formaldehyd bei Gegenwart von Mineralsäuren zu mildern, vollzieht man die Kondensation nach **D. R. P. 219 570** durch Einleiten von schwefliger Säure in ein Gemisch gleicher Teile von Phenol und Formaldehyd auf dem Wasserbade. Das erhaltene, leicht lösliche Reaktionsprodukt wird durch Auswaschen oder Umlösen gereinigt.

Um die Erhärtung der Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden zu beschleunigen, erhitzt man nach **D. R. P. 214 194** 100 Tl. Phenol, 100 Tl. 40proz. Formaldehyd und 10 Tl. krystallisiertes Natriumsulfit, bis eine hellgelbe, viscose Flüssigkeit entsteht. Dieser setzt man nach dem Erkalten 60 Tl. Weizenstärke und 20 Tl. 20proz. Schwefelsäure hinzu, formt und erhitzt nochmals 1—2 Stunden auf 85°. Das harte, unlösliche glänzende Produkt wird mit 10proz. Sodalösung gewaschen und läßt sich dann färben, bohren und polieren. Nach dem Zusatzpatent kondensiert man in der Weise, daß man je 1000 Tl. Phenol und Formaldehyd mit 100 Tl. Natriumsulfit 15 Minuten siedet, 5—600 Tl. des Gemenges abdestilliert, den Rest mit 600 Tl. Weizenstärke vermengt und nach der Abkühlung 150 Tl. einer Mischung von 10 Tl. Schwefelsäure und 90 Tl. Glycerin zusetzt. Die Masse wird in Formen gepreßt, und es resultiert nach $^1/_2$stündigem Erwärmen auf 60° ein rötliches, stark glänzendes, porenfreies Produkt, das man durch 1stündiges Erwärmen mit Ammoniakgas in geschlossenem Gefäß härtet. Das erhaltene Kunstharz läßt sich besonders leicht bearbeiten, wenn man es auf etwa 100° erhitzt. Als säureabspaltende Substanzen kommen außer dem Natriumsulfit auch Säurechloride, Schwefelsäureester oder Aluminiumchlorid in Betracht. (**D. R. P. 222 548.**) Im Gegensatz zu den Produkten des **D. R. P. 173 990 [99]**, deren Herstellung an langwieriges Erhitzen in komplizierter Apparatur gebunden war, und zu jenen die ohne Säurezusatz arbeiten, wird hier ebenfalls ein Material erhalten, das auch in einem Zwischenstadium der Reaktion abgeschieden, aufbewahrt und evtl. später verarbeitet werden kann. Von dem Produkt des **D. R. P. 157 558** (siehe Desinfektionsmittel **[568]**) ist das vorliegende völlig verschieden.

Diese Kunstharze (**D. R. P. 214 194, 219 728 [108]** u. a.) sind nicht farblos, sondern, wie auch zahlreiche andere dieser Stoffe, gefärbt und in manchen Fällen sogar so dunkel, daß die Produkte für manche Zwecke unverwendbar sind. Die Ursache dieser Färbungen soll in einem in Säure und Sodalösung unlöslichen, in Ätzalkalilösung jedoch löslichen, zunächst farblosen Fremdkörper zu suchen sein, der, ehe er färbend wirkt, also vor Erhärtung des Kondensationsproduktes mittels Äthers, der in Gegenwart von Sodalösung nur den Fremdkörper aufnimmt, extrahiert werden kann. Man kann auch mit Epichlorhydrin arbeiten, das nur das Kondensationsprodukt aufnimmt und den Farbkörper ungelöst läßt, oder andere Lösungsmittel sinngemäß kombinieren. (**D. R. P. 288 395.**)

Nach **D. R. P. 234 744** wird ein Schellackersatz wie folgt erhalten: Man mischt 1000 Tl. Phenol, 1000 Tl. Formaldehydlösung und 10 Tl. 24grädiger Salzsäure und kocht bis zur Ölabscheidung. Dann werden 17 Tl. formaldehydsulfoxylsaures Natrium zugegeben. Die wasserklare Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer weißen, plastischen, undurchsichtigen Masse, die beim Erhitzen auf 140° in ein harzartiges Produkt übergeht. Der Zusatz der hydroschwefligen Säure oder der Alkalisalze der Formaldehydsulfoxylsäure bewirkt, daß die kondensierende Wir-

kung der Salzsäure an dem gewünschten Punkt der Kondensation unterbrochen werden kann. Man darf dann die Reaktionsmasse beliebig lange weitererhitzen, ohne daß die wertlosen unlöslichen Produkte entstehen, die bei der Kondensation mit Säure allein die gewonnenen Schellackersatzharze unverwendbar machen, weil sie größere Mengen Säure in sich einschließen.

Zur Herstellung bakelitartiger Produkte bringt man Phenol mit Verbindungen zur Reaktion, die eine reaktionsfähige Methylengruppe enthalten, und zwar in Mengenverhältnissen, die bei gleichzeitiger Einwirkung von Schwefelsäure bis zur Bildung des unschmelzbaren Produktes führen. Nach Beendigung der Reaktion neutralisiert man die gesamte Säure mit Bariumcarbonat oder einer ähnlichen Verbindung, die mit der Säure ein unlösliches elektrisch nicht leitendes Salz bildet. **(A. P. 1 197 171.)**

Oder man erhitzt 500 Tl. Phenol und 2—6% seines Volumens an 20 Tl. Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,84 mit 450—550 Tl. Formaldehyd und 80 Tl. Wasser 2 Stunden auf 60—80°, zieht die wässerige Schicht ab, neutralisiert mit Kalkmilch und befreit die Harzmasse durch Vakuumdestillation von den Wasserresten. **(E. P. 153 494/1920.)**

Zur Herstellung unlöslicher, harzartiger, gut bearbeitbarer Massen kann man nach **D. R. P. 263 109** auch in der Weise verfahren, daß man 70,5 Tl. Phenol, 42 Tl. Paraformaldehyd, 13,5 Tl. Wasser und 0,6 Tl. 5proz. Phenolsulfosäure unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, nach Abscheidung der harzigen Kondensationsprodukte das Wasser zum Teil verdampft, die Masse in Formen füllt und während mehrerer Stunden bei 75—100° erhärten läßt. Evtl. entstehende Trübungen werden durch Wasserdämpfe beseitigt. Man kocht z. B. 70,5 Tl. Phenol, 13,5 Tl. Wasser, 0,6 Tl. 5proz. Phenolsulfosäure und 42 Tl. krystallisierten Paraformaldehyd (nach einer anderen Angabe des Erfinders genügen 0,03 Tl. bezogen auf das Gewicht des Phenols) im Ölbade unter Rückfluß, verdampft, wenn sich das harzige Kondensationsprodukt abgeschieden hat, das vorhandene Wasser bei 85—90°, füllt die Masse in Formen und härtet sie im Verlaufe mehrerer Stunden bei 75—100°. Das erhaltene Produkt ist an der Oberfläche rot, im Innern aber, wo die Luft keinen Zutritt hatte völlig weiß und dicht und läßt sich mechanisch gut bearbeiten. Gewöhnlicher Formaldehyd gibt bei derselben Arbeitsweise ebenfalls einen weißen, elfenbeinartigen Körper, der jedoch an der Luft braun wird, da sich Triphenylmethanfarbstoffe bilden. Die Verwendung des krystallisierten statt des amorphen Paraformaldehydes oder statt der konzentrierten Formaldehydlösung führt bei Gegenwart nur sehr geringer Mengen saurer Kontaktmittel, oder sogar bei ihrer Abwesenheit zu Produkten, die gegen Luft und Licht wesentlich beständiger sind als die gewöhnlichen Kunstharzprodukte, sich aber wie diese in durchsichtiger und undurchsichtiger Form erzeugen lassen und als Juvelith in Handel sind. Zur Herstellung dieser elfenbeinfarbigen, durchscheinenden bis durchsichtigen Massen läßt man Phenole und mehr als 40% starke Formaldehydlösung bei Gegenwart so geringer Säuremengen aufeinander einwirken, daß zuerst weiche, isolierbare Zwischenprodukte entstehen, (undurchsichtige, flüssige oder feste lösliche Harze), die dann erst nach evtl. Zusatz neutraler Füllmaterialien gehärtet werden. Vgl. **E. Pollak, Kunststoffe 3, 382** und **Chem.-Ztg. 1913, 1233.**

Zur Erzeugung ähnlicher Kondensationsprodukte bringt man Phenol, Formaldehyd und sulfuriertes Harzöl oder die Sulfosäuren von rohem Erdöl zur gegenseitigen Einwirkung. **(A. P. 1 235 507.)**

Zur Herstellung eines Schellackersatzes löst man nach **D. R. P. 172 877** 155 kg technische Weinsäure in 150 kg 40proz. Formaldehydlösung, fügt 195 kg 100 proz. technische Carbolsäure zu, erhitzt gelinde bis Reaktion eintritt und wäscht nachträglich das auf der Oberfläche schwimmende, ölige Harz mit heißem Wasser und etwas Ammoniak aus. Die so unter dem Einfluß von Oxysäuren erhaltenen Kondensationsprodukte sind in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich und ergeben glasig eintrocknende Politurmassen, die die natürliche Holzfarbe erhalten und nicht nur mit heißem Wasser, sondern auch mit Soda waschbar sind. In dieser Hinsicht übertreffen sie den Schellack, dem sie auch dadurch überlegen sind, als sie sich rückstandfrei lösen.

101. Oxydationsmittel, Halogenkörper, Elektrolyse als Kondensationsmittel.

Nach **D. R. P. 217 560** erhält man ein Schellackersatzmittel durch Behandlung der Kondensationsprodukte von Phenolen und Formaldehyd mit Perboraten oder Persulfaten in saurer oder alkalischer Lösung. Die oxydierten Produkte verhalten sich wie natürlicher Schellack und sind geruchlos. Man fällt z. B. die Natronlaugenlösung von 100 Tl. des nach **D. R. P. 172 877** (s. o.) erhaltenen Kondensationsproduktes aus Formaldehyd und Phenol und Weinsäure mit verdünnter Schwefelsäure, filtriert, suspendiert den gewaschenen Niederschlag in Wasser und erwärmt nach Zusatz einer Lösung von 5 Tl. Natriumpersulfat in 20 Tl. Wasser 5—6 Stunden auf 40°. Der oxydierte gelbe Niederschlag wird mit Soda neutralisiert, filtriert, gewaschen und getrocknet. Man kann auch in alkalischer Lösung mit 3% Perborat als Oxydationsmittel arbeiten und erhält geruchlose, gegen Luft und Licht unempfindliche Harze von den Eigenschaften des natürlichen Schellacks.

Nach **D. R. P. 237 743** wird ein Schellackersatz erhalten, wenn man heiße Phenollösung mit Stärke verkocht, die mit verdünnter Salpetersäure vorbehandelt war; die Lösung wird nach Zusatz von Stearin, Harz, Formaldehyd und Mineralsäure eingedickt. Das gut lösliche und leicht schmelzbare Produkt wird mit Chlor gebleicht, erschöpfend mit Ammoniakwasser

gewaschen und eignet sich dann für Politurzwecke, als Bindemittel für plastische Massen und zur Steifung weicher Gegenstände.

Zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd läßt man diesen bei Gegenwart von Mono- oder Dichlorhydrin auf das Phenol einwirken und erhält so in stetig verlaufender Reaktion ein klares, durchsichtiges Öl- bzw. Harzprodukt, aus dem sich im Gegensatz zu jenen Bakelitstoffen, die mit Säuren, Alkalien oder Salzen als Kondensationsmittel hergestellt werden, die nicht in Reaktion getretenen Stoffe durch Auswaschen mit Wasser, Dampfdurchleiten oder Erhitzen bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck leicht entfernen lassen. Die so erhaltenen Schellackersatzmittel sind glasartig, fast farblos, höchstens gelb und zeigen auch gute Eigenschaften, wenn ein Teil der nicht in Reaktion getretenen Kondensationsmittel in ihnen verbleibt. **(D. R. P. 237 786.)**

Zur Gewinnung harzähnlicher Produkte löst man mit oder ohne Zusatz von Lösungsvermittlern Faktis (das Einwirkungsprodukt von Schwefelchlorid auf fette Öle) in Phenol und behandelt die Lösung mit oder ohne Anwendung von Druck und Hitze mit Formaldehyd oder seinen festen Abkömmlingen. Die leicht kontrollierbare, in jedem Stadium abbrechbare Reaktion führt zu einem billigen, festen, unlöslichen, unschmelzbaren, mechanisch leicht bearbeitbaren, chemisch kaum angreifbaren, harzähnlichen Produkt von hoher elektrischer Isolationsfähigkeit. Man versetzt z. B. eine durch mäßiges Erhitzen von 300 Tl. Phenol und 120 Tl. Faktis erhaltene, vollkommene Lösung mit 320 Tl. Formaldehyd, erhitzt bis zur Entfernung des ausgeschiedenen Wassers auf 100—125°, und erhält so eine viscose Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen dick und plastisch wird und bei abermaliger Steigerung der Temperatur in ein nunmehr unlösliches, unschmelzbares festes Produkt übergeht, das die genannten Eigenschaften besitzt. **(D. R. P. 273 192.)**

Bei Herstellung eines unschmelzbaren Kondensationsproduktes aus Phenolen und Formaldehyd bedient man sich des Chlors als Kondensationsmittel und arbeitet in der Weise, daß man die Phenole zuerst mit einem Teil der erforderlichen Formaldehydmenge bei Gegenwart von Chlor und dann mit dem Rest des Formaldehyds bei Gegenwart von Chilesalpeter erhitzt, letzteres um unerwünschte Nebenumsetzungen zu vermeiden oder die in ihrer Folge schon gebildeten Stoffe zu zerstören. Nach beendeter Reaktion erhitzt man weiter auf etwa 120°. Man löst z. B. 34 Tl. 40proz. Formaldehyd und 46 Tl. Phenol, leitet bei 45—55°, 8 Tl. Chlor ein, fügt nach einiger Zeit, wenn die Flüssigkeit klebrig geworden ist abermals 20 Tl. Formaldehyd und weiter 0,5 Tl. Chilesalpeter zu und erhitzt nach einigen Stunden allmählich auf 70—80°, bis man eine dickflüssige, transparente stark klebrige Masse erhält. Das getrocknete rotbraune Kondensationsprodukt vom spez. Gewicht 1,25 wird auf über 100° erhitzt unschmelzbar und löst sich dann nur in heißer Salpetersäure. **(D. R. P. 273 261.)**

Die im Handel befindlichen Resankunstharze erhält man in der Weise, daß man das Phenol-Aldehydgemisch unter Zusatz eines elektrisch leitenden Mittels elektrolysiert. **(Norw. P. 33 128.)**

102. Aldehydharze aus Benzol- und Phenolabkömmlingen. Oxykörper-Kunstharze.

Harzartige Kondensationsprodukte resultieren, wenn man die löslichen schmelzbaren Kondensationsprodukte von Phenolen und Formaldehyd bei 120° mit Dimethylarsinsäure behandelt. **(Norw. P. 33 016.)**

Zur Herstellung von Ersatzprodukten für natürliche Harze und Lacke polymerisiert man nach **D. R. P. 189 262** Phenolalkohole (o-Oxybenzylalkohol, p-Kresylalkohol u. a.) durch vorsichtiges Erhitzen im Vakuum auf Temperaturen über 100°, solange noch Wasser abgespalten wird. Die Massen werden beim Erkalten fest und hart, haben je nach der Abstammung etwas verschiedene Eigenschaften und gleichen vollständig natürlichen Harzen, besonders in ihren Lösungseigenschaften. Man gewinnt die Phenolalkohole durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Formaldehyd und Phenolen und aus ihnen die Kunstharze als glashelle, fast farblose mehr oder weniger harte Massen, die wie z. B. jene aus o-Oxybenzylalkohol (Saligenin) bei 110° oder wie das Produkt aus p-Kresylalkohol erst über 300° schmelzen. Besonders letzteres Harz ist sehr hart und ähnelt dem Kopalharz.

Weiter erhält man möglicherweise technisch verwertbare, stark saure Harzsäuren durch Einwirkung von Formaldehyd auf die Acetsäuren des Phenols, Kresols, Resorcins und ihrer Derivate oder durch Kondensation alkalilöslicher Phenol-Formaldehydharze mit Chloressigsäure. Als Kondensationsmittel wird am besten Salzsäure verwendet. In **Chem.-Ztg. 40, 725** bringt **G. Cohn** nähere Mitteilungen über die Darstellung der Eigenschaften und Reaktionen der einzelnen Phenoxcetsäuren und ihrer Kondensationsprodukte.

Nach **E. P. 9559/1911** sind ähnliche Produkte auch erhaltbar durch Kondensation von Formaldehyd mit hoch halogenisierten Phenolen, z. B. Pentachlorphenol-, kresol oder -naphthol usw. Vgl. **E. P. 3496** und **3498/1911.**

Nach **D. R. P. 339 107** kondensiert man zur Herstellung von Kunstharz Cyclohexanon mit Acetaldehyd im geschlossenen Gefäß bei Gegenwart von Alkohol als Verdünnungsmittel und Ätznatron als Kondensationsmittel, verrührt die abgekühlte Masse mit Wasser und laugt so die wasserlöslichen Stoffe aus dem Endprodukte aus. Vgl. **E. P. 181 575:** Cyclohexanon u. Formaldehyd.

Auch ein verkochtes Gemenge von Phenol, Aceton und Formaldehyd soll ein auch als Kautschukersatzmaterial verwendbares Kunstharz geben. **(F. P. 447 647.)**

Nach **D. R. P. 337 993** gewinnt man harzartige Produkte aus monocyclischen Ketonen unter Zugabe von alkalischen Kondensationsmitteln in der Wärme. Die harzartigen Produkte erhärten beim Erkalten.

Nach **E. P. 25 216/1907** stellt man harzartige Produkte her durch Kondensation z. B. von 290 Tl. Naphthol, 150 Tl. Formaldehyd und 95 Tl. Anilin. Das Anilin kann auch durch andere Amine oder Ammoniumsalze, das Naphthol durch Phenol und andere aromatische Hydroxyl verbindungen ersetzt werden.

Auch durch Kondensation von Benzylanilin mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung erhält man harte, kolophoniumartige Kunstharze, die als Diphenylmethanderivate erkannt wurden. Sie geben mit organischen Lösungsmitteln dauerhafte Lacküberzüge. (**W. Herzog, Österr. Chem.-Ztg. 1921, 14.**)

Nach **Norw. P. 32 166** erhält man harzartige Stoffe durch Behandlung aromatischer Sulfochloride mit Salzen organischer, hochmolekularer, harzbildender Säuren.

Die Kunstharzprodukte des **D. R. P. 359 676** erhält man durch Behandlung von Arylsulfoamiden und derem Stickstoff-Monoalkylsubstitutionsprodukten mit Formaldehyd bei höheren Temperaturen mit oder ohne Zusatz von Kondensationsmitteln.

Nach **D. R. P. 210 012** wird ein harzartiges Kondensationsprodukt aus Phenolen und Aldehyden wie folgt erhalten: 200 kg Glycerin, 200 kg Formaldehyd und 30—40 kg 22grädiger Salzsäure werden zum Sieden erhitzt, dann setzt man nach dem Abkühlen auf 80° 200 g reines Phenol zu. Das abgeschiedene dicke Öl wird mit kochendem Wasser gewaschen, getrocknet und auf 150° erhitzt. Das so erhaltene, harte und glänzende Harz löst sich in Alkoholen der Fettreihe, in Aceton, Essig- und Ameisensäureester, ebenso in alkoholischem Alkali. Es ist unlöslich in Säuren, in fetten Ölen, Terpentinöl und Tetrachlorkohlenstoff. Durch Zusatz von Wachs vor dem Gießen der Harzmasse erhält man ein schellackartiges Produkt. Auch andere cyklische Äther aus mehrwertigen aliphatischen Alkoholen und Aldehyden sind geeignet, den Reaktionsverlauf bei der Kunstharzbildung in dem Sinne zu regeln, daß der mehrwertige Alkohol während der Kondensation regeneriert wird und in stetig verlaufendem Prozeß ein dickes Öl resultiert, das dann bei weiterer Behandlung ein harzartiges Produkt liefert.

Zur Herstellung eines Harzproduktes behandelt man im Vakuum unter allmählicher Steigerung der Temperatur von 100° auf 200° längere Zeit erhitzte Milchsäure mit Formaldehyd oder Paraldehyd und erhält je nach der Arbeitsweise und je nach der Menge des Aldehydzusatzes (bis zum molekularen Gewicht) harte. elastische und geruchlose Massen, die in der Wärme Formaldehyd abspalten, in der Flamme sich nicht entzünden, sondern nur schmelzen und in organischen Lösungsmitteln zum Teil (Chloroform, Eisessig) löslich, zum Teil (Äther, Alkohol, Benzin) unlöslich sind. (**D. R. P. 305 775.**)

Zur Gewinnung eines wasserbeständigen Harzes (Polyglycerinharz) erhitzt man ein Polyglycerin zusammen mit einer mehrbasischen Säure der aromatischen Reihe. (**A. P. 1 424 137**).

Eine unschmelzbare, harzartige Masse, die sich besonders zur Herstellung elektrischer Nichtleiter eignet, erhält man nach **E. P. 23 776/1912** durch Pressen der leicht knetbaren Masse, die man aus einem organischen Lösungsmittel und dem harzartigen Kondensationsprodukt von Phthalsäure und Glycerin erhält.

Nach **D. R. P. 247 181** werden harzartige Kondensationsprodukte auch aus Phenolen und Cellulose, statt des Formaldehyds, mit Mineralsäuren als Kondensationsmittel hergestellt. Auch hier kann man wie bei der Fabrikation des Bakelits die Reaktion in verschiedenen Stadien unterbrechen, die Reaktionsprodukte isolieren und verschiedene flüssige, plastische oder feste Produkte erhalten. Man trägt z. B. allmählich 350 g Baumwolle oder Sägemehl in die Mischung von 1 kg Phenol und 100 g Schwefelsäure ein, erwärmt auf 75—100° und gießt die Masse nach erfolgter Reaktion in Wasser. Sie bildet darin eine im auffallenden Lichte schwarze in dünnen Schichten grün durchscheinende viscose Flüssigkeit, deren alkalische Lösungen schäumen und die als seifenartige Desinfektionsmittel Verwendung finden können. Durch Salze der Erdalkali- oder Schwermetalle werden diese flüssigen Kondensationsprodukte gefällt, während sie z. B. mit Alkohol als grünliche lackartige Emulsion zusammenfließen. Durch Erhitzen auf 100—150° erhält man plastische, über 150° feste, harte und je nach der Erhitzungsdauer weniger oder gar nicht schmelzbare harzartige Massen, die sich auch je nach dem Grade der stattgefundenen Reaktion verschieden in organischen Lösungsmitteln lösen. Zu den plastischen und festen Körpern kann man auch gelangen, wenn man die ursprüngliche Kondensation bei Temperaturen über 100° vollzieht.

103. Kresolkunstharze.

Zur Herstellung einer harzartigen Masse löst man 1 kg Kolophonium in 1 kg Rohkresol, fügt 1 kg Formaldehydlösung (40proz.) hinzu, erhitzt auf dem Wasserbade und verrührt mit 300 g 20proz. roher Salzsäure. Wenn die Masse in der Wärme zähflüssig wird, läßt man erkalten, pulvert und wäscht neutral. Das Harzersatzprodukt ist in Soda, Terpentinöl, fetten Ölen und Benzin unlöslich, löst sich hingegen in Ätzkali, Alkohol, Aceton, heißem Benzol usw. (**D. R. P. 198 136.**) Statt des Rohkresols verwendet man nach **D. R. P. 201 261** besser reines o-Kresol und gelangt so zu geruchlosen Kunstharzen.

Nach **D. R. P. 206 904** kocht man zur Herstellung eines sehr harten, geruchlosen und hellen Harzes, das sich für die Lackindustrie gut eignet, reines o-Kresol mit Formaldehyd bei

Gegenwart von Alkalien 2 Stunden lang unter Luftabschluß. Man fällt mit verdünnter Schwefelsäure, wäscht und trocknet. Das Kunstharz ist löslich in Alkoholen, Ketonen und Äther, schwer und kaum löslich in fetten Ölen, Terpentinöl und Kohlenwasserstoffen. Man erhält nur mit reinem o-Kresol, nicht aber mit dem Gemisch der Kresole (sog. 100proz. rohe Carbolsäure) für sich, oder mit reinem Phenol ein geruchloses Produkt; man muß allerdings in der Wärme gearbeitet haben, da sonst Homo-p-oxybenzylalkohol entsteht.

Nach **D. R. P. 219 209** werden harzähnliche, in Alkohol lösliche Produkte erhalten durch Kochen von 500 Tl. Kresolgemisch, 370 Tl. Formaldehyd und 10 Tl. Salmiak. Dann bläst man Wasserdampf durch, um den Formaldehyd- und Kresolüberschuß zu entfernen, fügt abermals 10 Tl. Salmiak hinzu, kocht weiter und erhitzt die erhaltene zähe, weiße Masse solange im Vakuum auf 140°, bis eine Probe beim Eingießen in kaltes Wasser erstarrt. Durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade gehen die durhsichtigen Harze in gelbbraune oder rötliche glasartige Massen über. Nach **D. R. P. 219 728** wird das Kresolgemisch besser durch reines o-Kresol ersetzt, wodurch man geruchlose zur Herstellung von Lacken und Polituren geeignete Kondensationsprodukte erhält. Andererseits wird durch die Verwendung von Salzen statt Säuren als Kondensationsmittel die Gefahr vermieden, daß die Harzmassen Säure zurückhalten, die sich nicht auswaschen läßt und später die lackierten Gegenstände schädigt. Die Lacke eignen sich ihrer Hellfarbigkeit wegen besonders zum Polieren naturfarbenen Holzes.

Zur Herstellung löslicher Kondensationsprodukte von harz- oder lackartiger Beschaffenheit, die einen glänzenden Anstrich ermöglichen, Überzüge mit keimtötenden Eigenschaften liefern, mit alkoholischer Celluloidlösung zähe und biegsame Kunstlederprodukte geben und in Aceton oder Amylalkohol gelöst zur Tränkung von Naturhölzern dienen können, erhitzt man eine Quellung von 250 Tl. körnigem Rohcasein in 500 Tl. Kresol mit 400 Tl. Formaldehyd im Druckkessel auf nicht mehr wie 3 Atm., jedoch auf höheren Druck, als ihn die Temperatur von 110° hervorbringt, entfernt nach 10 Minuten die Heizquelle, läßt auf die Temperatur des Normaldruckes abkühlen und kann die Masse sofort mit Spiritus zu einem Firnis verarbeiten. Die mit 40—50% einer 40proz. Formaldehydlösung mit oder ohne Zusatz von Pottasche im Autoklaven erhitzte lösliche Verbindung von Casein in überschüssigem Kresol liefert so je nach dem Dampfdruck bei 3 oder bis zu 5 Atm. die weichen Lacke oder die widerstandsfähigen Kunstharze. Man erhält spirituslösliche Erzeugnisse anderer Art, als wenn man die Massen bloß im geschlossenen Gefäß auf 100—110° erhitzt. **(D. R. P. 280 648.)**

Ursprünglich sah man das Casein in den Bakelitprodukten nur als Füllmaterial an, doch wirkt es nach Beobachtungen von **H. Kühl** tatsächlich ähnlich wie Alkalien oder andere Kondensationsmittel bei der Bildung der harzartigen Produkte als Kontaktsubstanz, da sich beispielsweise aus Rohkresol und Formaldehyd allein auch unter Druck niemals harzartige Produkte bilden. Bei der Anwendung des Caseins erhält man nun zuerst Zwischenprodukte, die wegen ihres Gehaltes an freiem Kresol in Spiritus löslich sind, dann aber als Lacke sehr rasch auftrocknen, auf Holz schnell erhärten und auch die Eigenschaft haben, die trocknenden gewöhnlichen Firnisse in ihrer Trockenfähigkeit günstig zu beeinflussen. Diese Eigenschaft des raschen Erhärtens der Spirituslacke aus den Kondensationsprodukten und ihre Fähigkeit mit spirituoser Celluloidlösung wertvolle Bindemittel für die Kunstlederindustrie zu liefern, ist nur dadurch erklärbar, daß das Casein sich während der Kondensation chemisch mit an der Reaktion beteiligt. **(Chem. Ind. 37, 559.)**

Demgegenüber weist die Schriftleitung der **Farbenztg. 1914, 286** darauf hin, daß diesen mit Casein als Kontaktsubstanz, aus Kresol und Formaldehyd bereiteten, spirituslöslichen Harzen die ihnen von **H. Kühl** nachgerühmten Eigenschaften nicht zukommen, und daß sie den Schellack in keinem Anwendungsgebiet zu ersetzen vermögen, vor allem aus dem Grunde, weil diese Produkte beim Eintrocknen der alkoholischen Lösung einen unentfernbaren, aufdringlichen Geruch nach den Komponenten bewahren. Siehe auch die Äußerungen von **L. Berend** bzw. die Replik von **H. Kühl** in **Farbenztg. 20, 411.**

Zur Herstellung von Phenol-Formaldehydharzen läßt man Formaldehyd auf reines m-Kresol oder seine höheren Homologen in Abwesenheit oder Gegenwart von Kondensationsmitteln einwirken. Man kann auch andere Phenole zusetzen, darf jedoch den Aldehyd nur solange und in solchen Mengen einwirken lassen, daß lediglich die m-substituierten Phenole an den Aldehyd gebunden werden, worauf man die nicht in Reaktion getretenen Phenole oder Bestandteile im Vakuum abdestilliert. Man reinigt z. B. rohe Carbolsäure durch Abdestillieren aller bis 198° übergehender Bestandteile und verarbeitet den über 198° siedenden Destillationsrückstand (vorzugsweise m- und p-Kresol) mit einer dem Gehalt an m-Verbindung entsprechenden Formaldehydmenge. Das erhaltene schmelzbare Harz wird dann durch Destillation im Vakuum von den weiter verwendbaren unverbrauchten Kresolen frei. Man arbeitet am besten mit Rohkresolgemischen, die 50—60% der m-Verbindung enthalten und mit etwas unterschüssigem Formaldehyd, um die infolge der hohen Reaktionsfähigkeit der m-Phenole leicht eintretende Bildung unschmelzbarer Harze zu vermeiden. Die Produkte sind hellfarbig, hart, geruchlos, in schmelzbarer und unschmelzbarer Form herstellbar und eignen sich in ersterer löslicher Form gleich den natürlichen Harzen zur Lackherstellung, in unlöslicher Form als neutrale Körper für elektrotechnische Zwecke, besser als die mit Kondensationsmitteln erhaltenen Phenolhartharze. **(D. R. P. 301 874 und 304 384.)**

104. Lösliche, gehärtete und Kunstharze aus Teer, Lignit, Naphthol u. a.

Zur Gewinnung löslicher, schmelzbarer, harzartiger Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd pulvert man die wie üblich in saurer oder basischer Kondensation aus Phenol und Formaldehyd erhaltene porige Masse, erhitzt sie zur Entfernung der flüchtigen Stoffe auf 176° und erhitzt 2 Tl. dieses Pulvers im Gemenge mit 1 Tl. Phenol während einiger Stunden im geschlossenen Gefäß weiter auf 232—287°. Aus der erhaltenen Lösung wird das überschüssige Phenol entweder abdestilliert oder zu seiner Umwandlung mit Formaldehyd weiter erhitzt, bis kaum mehr freies Phenol vorhanden ist und das Produkt eine harzartige Beschaffenheit angenommen hat. Die dem Kopalharz gleichende, in organischen Lösungsmitteln lösliche Masse kann farblos bis dunkelkaffeebraun und vom spez. Gewicht 1,24 erhalten werden. (**D. R. P. 258 250.**)

Zur Gewinnung öllöslicher Formaldehydharze setzt man den an und für sich in fetten Ölen kaum löslichen Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten Harze oder Harzverbindungen zu, die in den Bakelitprodukten ebenso wie in den fetten Ölen löslich sind und daher als Lösungsvermittler dienen. Man erhitzt also z. B. 100 Tl. reine Carbolsäure mit 70 Tl. 40proz. Formaldehyd und 0,1 Tl. Salzsäure 3 Stunden unter Rückfluß, treibt Wasser und überschüssiges Phenol ab, fügt zum Rückstand 30 Tl. Kolophonium und erhitzt die Masse noch etwa 2 Stunden. Das so gewonnene gelbliche Harz schmilzt bei etwa 150°, löst sich in Leinöl, Terpentinöl, Benzol oder Spiritus und hat den Vorteil, kein unverändertes, sonst aus Produkten ähnlicher Art schwer entfernbares Phenol zu enthalten, da dieses durch längeres Erhitzen mit Harzsäuren in die betreffenden geruchlosen Ester übergeführt wird, die ebenfalls leicht löslich sind. (**D. R. P. 281 989.**)

Nach **D. R. P. 254 411** setzt man dem Kondensationsgemenge von Phenol und Formaldehyd bei Herstellung von Lacken neben einem für natürliche Harze bekannten organischen Lösungsmittel, z. B. Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff, natürliche Harze oder Balsame oder beliebige Teersorten als Katalysatoren zu. Zur Herstellung harzartiger, löslicher Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd kann man auch nach dem Zusatzpatent verseifbare fette Öle, Wachsarten oder hochmolekulare Fettsäuren an Stelle der Harze, Balsame und Teersorten als Katalysatoren verwenden. Die Produkte, die übrigens auch mit einem Gemenge der hier und im Hauptpatent genannten Katalysatoren herstellbar sind, eignen sich besonders zur Herstellung von Lacken und geben, wenn sie mit verseifbaren fetten Ölen hergestellt wurden, nach der Verseifung wasserlösliche Desinfektionsmittel. (**D. R. P. 269 659.**)

Siehe auch den Abschnitt Desinfektionsmittel **[561 ff]**.

Nach **F. P. 397 051** und **Zusatz 13 940, F. P. 395 657** und **Zusatz 13 941** werden die Kondensationsgemische von Phenolen und Aldehyden härter, wenn man sie, evtl. in Gegenwart eines Kondensationsmittels, vor oder während des Erhärtens mit Formaldehyd behandelt. Vgl. **D. R. P. 237 790** und **F. P. 429 292.**

Nach **A. P. 965 828** wird die Erhärtung dieser oder ähnlicher Produkte durch Hinzufügung von Aluminiumchlorid oder einer Säure bzw. ihrer Ester beschleunigt.

Nach **A. P. 1 020 593** und **1 020 594** können die Bakelitprodukte durch Kondensation mit Phthalsäure oder Hexamethylentetramin zu neuen Gebilden umgewandelt werden.

Nach **D. R. P. 284 806** erhält man harzartige Kondensationsprodukte durch Fällung der vom Teer befreiten heißen Holzdestillationsprodukte mit Lösungen von Kalkmilch oder Soda. Nach der Filtration wird das Filtrat angesäuert, wodurch die harzartigen Massen abgeschieden werden. Das Ansäuern kann man auch durch genügend langes Einleiten der essigsäurehaltigen Destillationsgase selbst bewirken. Man gewinnt nach vorliegendem Verfahren die Kondensationsprodukte, die in Holzgeist und Aceton, ferner in Acetat- und Alkalilösungen sehr leicht, in Sprit und neutralen Lösungen schwer, in Säuren fast unlöslich sind, in abgeschiedener Form, und braucht sie nur zu trocknen, um sie ihrem Verwendungszweck als Harzersatzmittel zuzuführen.

Zur Herstellung eines schellackähnlichen, rasch trocknende Überzüge liefernden Kunstharzes chloriert man Holzteer zweckmäßig bei Gegenwart von Aluminiumchlorid als Katalysator mit flüssigem oder gasförmigem Chlor in der Wärme. Man kann z. B. den Teer mit Säure oder Wasser und chlorierenden Stoffen (Chlorat, Braunstein, Hypochlorit) emulgiert bis zum Dickwerden der Emulsion erhitzen, worauf man die Masse nach Entfernung der Flüssigkeit mit warmem Wasser wäscht die Wasserreste durch Schmelzen des Harzes vertreibt und dieses trocknet. (**D. R. P. 320 620.**)

Über Herstellung von Harzersatzstoffen aus Sulfitablauge siehe **Bd. II [362]**.

Zur Herstellung von Kunstharz erhitzt man Holzteer mit 10—12% Zinkoxyd oder mit einem Schwermetalloxyd zuerst auf 110° und dann kurze Zeit auf 160° und läßt nach Eintritt der Reaktion erkalten. Das in den üblichen Lösungsmitteln lösliche Produkt soll als Kolophoniumersatz, namentlich zum Strecken von Kautschuk und zum Geschmeidigmachen von regeneriertem Kautschuk dienen. (**D. R. P. 324 876.**)

Nach **Norw. P. 31 445** behandelt man Steinkohlenteer zur Gewinnung harzartiger Produkte mit aromatischen Sulfochloriden.

Zur Herstellung eines Fichtenharzersatzes extrahiert man Lignit mit geeigneten Lösungsmitteln, vermischt den vom Lösungsmittel befreiten Auszug mit einer zur Verseifung weniger Prozente

des Gesamtharzes ausreichenden Menge Kalkmilch, Ätzalkali- oder Natriumaluminatlösung, erhitzt die trübe Mischung unter Rühren bis zur Klärung, läßt die Harzseifenflocken absetzen und zieht das gehärtete Harz ab. Zur Verwertung des in den Seifen verwendeten Harzes setzt man die Harzseifen dem Lignit bei der Extraktion wieder zu. Das so gewonnene Harz kann in der Seifenindustrie, zur Papierleimung, als Schmiermittel, in der Lack-, Firnis- und Sprengstoffindustrie, statt des niedriger schmelzenden Kolophoniums Verwendung finden. Die wenig verseifbare Stoffe enthaltenden Braunkohlenerdwachse sind für das Verfahren nicht geeignet. **(D. R. P. 298 291.)**

Über die Reinigung der bei der Torf- und Kohlenschwelung erhaltbaren Harze s. **[82]**.

Einen harzartigen Körper erhält man auch nach **A. P. 1 360 665** durch Polymerisation von Naphthabestandteilen mit Hilfe von Polymerisationsmitteln unter 20°.

Das aus dem Naphtholpech, den Rückständen von der Darstellung beider Naphthole durch kalte oder warme Extraktion gewinnbare Naphtholharz bildet wegen seiner völligen Unlösbarkeit in Soda und wegen seiner Löslichkeit in Benzol und Alkohol einen wertvollen Lackbestandteil und bewirkt in passender Verdünnung aufgestrichen die Bildung absolut wasserechter Anstriche. **(D. R. P. 302 741.)**

Als Schellackersatz eignet sich rohes oder gereinigtes Naphtholharz, das ebenso wie Schellack selbst zum Ansetzen von Spirituslacken oder Appreturmitteln dienen kann, besonders wenn man die alkoholische Lösung des Harzes filtriert oder sonst auf andere Weise reinigt. **(D. R. P. 302 742.)**

Einen harzartigen Körper erhält man auch bei der Darstellung von Acetaldehyd durch Einleiten von Acetylen in saure Quecksilbersalzlösungen (z. B. nach **Norw. P. 30 948 von 1918.)** Man reinigt diese harzhaltige Lösung durch Behandlung mit Blut oder Knochenkohle. **(Norw. P. 30 907/1919.)**

Ein harzartiger Körper scheint auch durch Kondensation von Schwefelammonium u. Formaldehyd nach **(D. R. P. 246038)** zu resultieren. Vgl. **[147]**.

Firnis und Leinölfirnisersatz.

Leinölfirnis und Trockenstoffe.

105. Leinöl und andere trocknende Öle.

Deutschl. Leinsaat $^1/_2$1914 E.: 3 286 277; A.: 54 195 dz.
Deutschl. Leinöl $^1/_2$1914 E.: 14 481; A.: 2502 dz.
Deutschl. Firnisse (Lacke, Kitte) $^1/_2$1914 E.: 1675; A.: 40 983 dz.
Deutschl. Ölfirnis (Standöl, Firnisersatz) $^1/_2$1914 E.: 8597; A.: 4962 dz.

Fahrion, W., Die Chemie der trocknenden Öle. Berlin 1911. Siehe auch die Literaturangaben in **[300]**.

Über die Gewinnung des Leinöles, Pressen der Saat usw. siehe **[337]**.

Über die zur Lackbereitung und Firnisfabrikation dienenden fetten Coniferenöle und ihre Konstanten berichtet **C. Grimme** in **Chem.-Ztg. 1911, 925.**

Über die Qualität des Leinöles als Funktion der Leinsaatqualität, der Art der Ölgewinnung und der Dauer der Öllagerung, siehe **S. Zipser, Farbenztg. 19, 1125 u. 1300.**

Das Leinöl setzt sich nach **Fahrion, Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 1193** und **1910, 1106,** zusammen aus: 33,5% Isolinolensäure, 26,0% Linolsäure, 17,5% Ölsäure, 10,0% Linolensäure, 8,8% gesättigter Fettsäure, 4,2% Glycerinrest und 0,8% Unverseifbarem, stellt daher den Glycerinester der Leinölsäure dar. (Vgl. den allgemeinen Teil des Abschnittes „Fette und Öle".) Die Gewinnung von Firnis aus glycerinfreiem Leinöl, also aus Leinölsäure, ist unausführbar.

Das Leinöl ist der Repräsentant der sog. trocknenden Öle, die die Eigenschaft zeigen, an der Luft zu einer festen, widerstandsfähigen Schicht einzutrocknen **[107]**. Der so unter Sauerstoffaufnahme gebildete harzartige Überzug besteht der Hauptsache nach aus Linoxyn **[112]**, ein der genauen Zusammensetzung nach noch nicht erforschter Körper, der den Wert des Leinöles und anderer trocknender Öle für die Lack- und Firnisfabrikation bedingt. Näheres in den folgenden Kapiteln und Abschnitten.

Das Leinöl wird schon seit Urzeiten zum Anrichten von Farben verwendet. Der bedeutendste altgriechische Maler **Apelles** (330—308 v. Chr.) soll schon Firnis benutzt haben. Nach alten Urkunden kannte und lehrte ein Mönch **Theophilus** im Jahre 168 n. Chr. bereits die Umwandlung des Leinöles in schnelltrocknenden Firnis. Aus dem Jahre 1696 stammt das älteste Lehrbuch über Lacke und Firnisse von dem Nürnberger **Johann Zieger,** das ausführlichere Rezepte und Vorschriften gibt.

Die gesamte Anbaufläche der Welt für Leinsaat betrug im Zeitrau. ə 1907—1911: 61 954 000 ha; davon entfielen (in 1000 ha) auf Argentinien 1503, U. S. Amerika 1400, Britisch-Indien 1375, Canada 175, Uruguay 35, Rumänien 15, Nordrußland 1400, Indien 292,4 ha.

Es folgt nunmehr eine Reihe der wichtigsten trocknenden Öle, die das Leinöl zum Teil an Trockenkraft oder anderen günstigen Eigenschaften übertreffen, die jedoch bei weitem nicht in der großen Menge zur Verfügung stehen, daß sie in der Lack- und Firnisindustrie selbständig auftreten könnten. Sie werden daher mitverarbeitet und zählen in diesem Sinne zu den „Leinölersatzmitteln". Diese Bezeichnung sollte jedoch auf die verschiedenen Kunstprodukte beschränkt bleiben **[118 ff]** und nicht auf die gleichberechtigten trocknenden Öle überhaupt ausgedehnt werden.

Die wichtigsten trocknenden Öle sind:

1. Das chinesische Holzöl (Tungöl), gewonnen durch Pressen aus den Nüssen von Aleuritis cordata (Tung-shu-Baum), der in Ostasien sehr verbreitet ist. In den Handel kommt das kalt gepreßte „weiße" Öl, das hellgelb und in Geruch und Geschmack dem Ricinusöl ähnlich ist. Das durch heiße Pressung gewonnene Öl („schwarze" Tungöl) riecht unangenehm und wird in China verbraucht. Der daraus bereitete feine Ruß dient zur Herstellung von chinesischer Tusche. Das Trocknungsvermögen des Tungöles ist bedeutend höher als das des Leinöles. Es eignet sich daher besonders zur Herstellung von Hart- und Schnelltrocknungsölen. Es wird ferner verwendet für Emaillefarben und festtrocknende Farben, sowie zur Herstellung von plastischen Massen, Kautschukersatzmitteln, Isoliermaterialien für elektrotechnische Zwecke, Lanolinersatz usw. Da das rohe Holzöl beim Eintrocknen unter Abscheidung stearinsaurer Salze trübe und wachsartig wird, verwendet man es meist in gekochtem Zustande. **(S. L. Bock, Farbenztg. 14, 13.)**

2. Sojabohnenöl, aus den Bohnen der in China und Japan einheimischen, sowie in Britisch-Westafrika, Nordkamerun und Nordamerika angebauten Soja hispida. Es ist von hell- bis dunkelgelber Farbe und baumwollölartigem Geruch und findet in der Seifenfabrikation als Ersatz für Leinöl ausgedehnte Verwendung. Da es zu den halbtrocknenden Ölen gehört, kommt es dem Leinöl selbst nicht gleich, wird aber, da sich die vom Sojabohnenöl gebildete Haut durch große Elastizität auszeichnet, gerne zur Herstellung von Drucktinten, Ölzeug, Kautschukgeweben und wasserdichten Stoffen verwendet.

3. Perillaöl, aus den Samen der in China, Japan und Indien einheimischen, in der Mandschurei, am Himalaya, neuerdings auch in Amerika kultivierten Pflanze Perilla ocymoides. Es ist goldgelb, besitzt schwachen aromatischen Geruch und ist in seinen Eigenschaften dem Leinöl sehr ähnlich. Das Perillaöl wird beim Eindicken nicht schmierig und eignet sich daher besonders zur Herstellung von Buchdruck- und Lithographenfirnissen.

Über das dem Perillaöl der Yegomapflanzen ähnliche, wie dieses zur Firnisfabrikation geeignete sog. Kameruner Öl aus den Früchten von Plukenetia conophora, dessen Preßkuchen mit einem Gehalt von 45,6% Rohprotein ein vorzügliches Kraftfuttermittel darstellen, berichten **Brieger** und **Krause** in **D. Kolonial-Bl. 1909.**

4. u. 5. Mohnöl (aus Papaver somniferum) und Nußöl (aus Juglans regia), werden zwar in der Kunstmalerei verwendet, sind aber im allgemeinen als Leinölersatz viel zu teuer. Vgl.: Thoms, Th., Über Mohnbau und Opiumgewinnung. Berlin 1907.

6. Sonnenblumenöl, aus den Früchten von Helianthus annuus, ist ein goldgelbes Öl von angenehmem Geruch und Geschmack und soll z. B. mit leinölsaurem Mangan **(L. Bock, Chem. Rev. ü. d. Fett- u. Harzind.)** einen tadellosen Firnis liefern. Wie Sojabohnenöl ist auch Sonnenblumenöl ein vorzügliches Verschnittöl für Leinölfirnis.

7. Maisöl, aus den Samen von Zea mays, wird ebenfalls als Verschnittöl verwandt. Nach **Andés,** Die Surrogate in der Lack-, Firnis- und Farbenfabrikation, soll es in Verbindung mit Leinöl große Widerstandskraft gegen Oxydation und Dauerhaftigkeit der Farbenanstriche hervorrufen.

8. Hanföl, aus den Samen von Canabis sativa, wird nach **Meuter, Chem. Rev. 17, Heft 6, S. 141,** durch Behandlung mit Fullererde entfärbt und ist für Firnisse und Farbenanstriche sehr gut geeignet.

9. Dem Hanföl ähnlich ist das Safloröl, aus den Samen von Carthamus tinctorius (Indien, Südrußland). Nach **Lewkowitsch,** Chemische Technologie der Öle, Fette und Wachsarten 1905, Bd. II, S. 58, ist es ein gut trocknendes Öl und kann als vorzüglicher Ersatz des Leinöles dienen. Über die trocknenden Eigenschaften des Öles der Saflorpflanze berichten ferner **H. Mann** und **V. Kanitkar** in **Zentr.-Bl. 1919, 290.** Das rohe Öl nimmt mit Mennigezusatz 8,2%, mit Bleioxyd 6,7% Sauerstoff auf und trocknet, besonders wenn man auf höhere Temperaturen, jedoch nicht über 300°, erhitzt, in kurzer Zeit ein.

Als Leinölersatzöle kämen ferner noch in Betracht, werden jedoch teils wegen ihrer geringen Menge, teils wegen des hohen Preises oder schlechterer Eigenschaften weniger verwendet: Nigeröl, aus den Samen von Guizotia oleifera (Indien; auch in Deutschland kultiviert), Bankulöl, aus den Samen von Aleuritis moluccana Südseeinseln, Cedernnußöl· aus den Nüssen der sibirischen Zirbelkiefer Pinus cembra, Kürbiskernöl, aus den Samen des Kürbisses Curcubita pepo, Leindotteröl, aus den Samen von Myagrum sativum oder Camelina sativa (crucifera) (wird hauptsächlich in der Seifenfabrikation als Ersatz des Leinöles verwendet), Baumwollsamenöl, aus den Samen von Gossypium herbaceum (Ägypten, Indien, Nordamerika), Erdnußöl (Arachisöl), aus den Samen der Erdnuß Arachis hypogaea (Leguminose).

Über das mit stark trocknenden Eigenschaften begabte Öl der Mankettinüsse und seine Verwendung in der Seifenfabrikation, bei Anstrichfarben und Lacken, vielleicht auch für Speisezwecke s. **C. Grimme, Chem. Rev. 20, 1.**

Das gute Eintrocknungsvermögen des Leinöles wird, wie sich nun, nachdem alle zugänglichen Öle überhaupt auf jene Eigenschaft untersucht wurden, sagen läßt, nur von Perillaöl und vom Plukenetiaöl erreicht, die aber nicht in genügender Menge auf den Markt kommen. **(G. Meyerheim, Kunststoffe 5, 50** u. **62.)**

106. Leinöl (Trockenöle) konservieren, bleichen und reinigen.

In rohem Leinöl können sich Mikroorganismen entwickeln, die aus schlechter Saat stammen und das Öl energisch anzugreifen und zu spalten vermögen. Solches Öl scheidet dann beim Anrühren mit Blei- oder Zinkweiß unlösliche Metallseifen aus. Während antiseptische Zusätze diese Keime nicht zu vernichten vermögen, genügt es nach **H. A. Gardner** ihr Wachstum zu verhindern, wenn man das Öl vor dem Verfrachten auf mindestens 100° erhitzt und es so sterilisiert. So behandelte und überdies gut filtrierte Öle sind dann lange Zeit haltbar. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 8.)**

Zur Verhütung des Ranzigwerdens von Lein- oder Nußöl setzt man ihm geringe Mengen Hydrochinon zu. **(E. P. 181 365.)**

Unter „Lackleinöl" versteht man das von den in den Leinsamen enthaltenen Phosphaten und von den schleimartigen Eiweißstoffen befreite Leinöl. Es soll auch nach monatelangem Lagern nicht die geringste Trübung zeigen und wird hauptsächlich zur Gewinnung leicht streichbarer Lacke benützt, die glatter verlaufen als solche, die man mit gewöhnlichem Leinöl bereitet. Man entfernt die Eiweißstoffe aus dem rohen Leinöl, entweder durch schnelles Erhitzen des Rohmateriales auf 250—300°, worauf die ausgefallenen Stoffe abfiltriert werden, oder man benützt chemische Mittel, die ebenso wie das Einblasen von gewöhnlicher oder ozonierter Luft das Niederschlagen der Fremdkörper bewirken sollen.

Über Flockenbildung im Leinöl und Lackleinöl siehe **J. Hertkorn, Chem.-Ztg. 1910, 462.**

Die die Trübung des Leinöles hervorrufenden Schleimstoffe sind nach **H. Rebs** feinsuspendierte Celluloseverbindungen aus der Schale des Leinsamens. Durch Zusatz feinpulveriger Substanzen z. B. Calciumborat, lassen sich diese Schleimstoffe leicht niederschlagen. **(Lack- u. Farb. Ind. 1906, 49.)**

Über die im Firnis auftretenden Trübungen, die auf kolloidale Ausscheidungen zurückzuführen sind, siehe **H. Wolff, Farb.-Ztg. 1918, 2587.**

Zur Reinigung des Leinöles für Malzwecke kocht man es mehrere Stunden mit Magnesia und bewahrt das langsam abgekühlte Öl in bleiernen oder zinnernen Gefäßen auf, aus denen man es in völlig blankem Zustande abschöpft. Ein weißes, schnell trocknendes Öl erhält man, wenn man statt der Magnesia weißen Vitriol und Bleizucker verwendet. **Liebig** schlug vor, Leinöl mit feinabgeriebener Bleiglätte und Bleiessig stark zu schütteln. Schon nach einiger Zeit setzen sich Glätte und Bleiessig samt den Unreinigkeiten ab, und ein reiner heller Firnis schwimmt obenauf. **(D. Gewerbeztg. 1870, Nr. 15.)**

Das Bleichen des Leinöles für Malereizwecke wird, um den Zusatz fremder Stoffe zu vermeiden am zweckmäßigsten wohl mit Hilfe des Luftsauerstoffes ausgeführt, wobei man die besten Erfolge erzielt, wenn man diese Methode mit jener des häufigen Waschens mit Wasser vereinigt. Man soll durch wochenlanges Ausschütteln des Leinöles mit möglichst lufthaltigem Wasser zu einem vollkommen klaren, ungefärbten Produkt gelangen, besonders wenn man die gläserne Schüttelflasche oder den Scheidetrichter, nach Ausführung des Schüttelprozesses zur Trennung der Schichten von Öl und Wasser möglichst dem Lichte aussetzt.

Um Mohnöl für Malereizwecke zu reinigen und zu bleichen, verreibt man es mit frischbereitetem Kleister von Kartoffelstärke und trägt in diese Mischung so lange ein Gemenge von 2 Tl. frischem, ausgeglühtem Holzkohlenpulver und 1 Tl. Spodiummehl ein, bis das Ganze Teigkonsistenz angenommen hat; aus diesem Teige formt man flache Scheiben, die man im Wasserbade trocknet und hierauf längere Zeit dem Licht und der Luft aussetzt; hierauf werden sie gepulvert und in passenden Gefäßen mit Äther extrahiert; wird der ätherische Auszug der Destillation unterworfen, so bleibt fast farbloses, haltbares Mohnöl zurück; das sehr schnell trocknet und die Farben nicht verändert. **(Elsners Chem.-techn. Mitt. 66, 154.)**

Zur Reinigung des Leinöles für die Firnisherstellung nach einem älteren Verfahren das von **Wiederhold** in **Dingl. Journ. 181, 159** beschrieben wurde, bedient man sich (zur Entfernung der schleimigen Substanzen) entweder der frisch ausgeglühten Buchenholzkohle oder noch besser einer 1proz. wässerigen Ätzalkalilösung, mit der man Leinöl zu gleichen Teilen durchschüttelt, bis die verunreinigenden Bestandteile verseift sind. Man zieht dann die untere wässerige Schicht ab und schüttelt das Gemenge von reinem Leinöl und Seife solange mit Wasser, bis die Seife gelöst ist, worauf das abgehobene Öl in flachen Gefäßen 14 Tage lang der Einwirkung von Luft und Sonne ausgesetzt wird. Das so gereinigte Leinöl wird dann in üblicher Weise zum Firnis verkocht.

Nach **D. R. P. 177 698** befreit man Leinöl oder Firnisse dadurch von schleimigen Trübungen, daß man die Öle durch Filterpapier filtriert, das zuerst mit einer 5proz. Mangannitrat-, dann mit einer 5proz. Boraxlösung imprägniert und schließlich ausgewaschen wurde.

Die Methode der Leinölbleichung mit Fullererde ist in **Farbe und Lack 1912, 206** kurz beschrieben.

Beim Bleichen z. B. von Leinöl verwendet man bis zu 15% der Bleicherde und gewinnt einen Rückstand, der ein ausgezeichnetes Material für Kitte und Ölfarben bildet. (**Hirzel, Chem. Revue 1904, 116.**)

Zur Reinigung von auf dem Extraktionswege gewonnenen Leinöl behandelt man es im Vakuum bei möglichst niederer Temperatur (60°), so daß die Eiweißstoffe nicht gerinnen, mit Wasserdampf, um die Entfernung des Lösungsmittels zu bewirken. (**D. R. P. 91 760.**)

Zur Reinigung des Leinöles behandelt man es während 2—3 Stunden mit ozonisierter Luft und befreit es so von Feuchtigkeit und Schaum ohne erhitzen zu müssen, so daß die wertvollen Eigenschaften des Öles erhalten bleiben und die Konsistenz nur wenig zunimmt. (**W. J. Engledue**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 104.**)

Über das Bleichen von Leinöl oder Harzlösungen mit ozonhaltiger Luft siehe **D. R. P. 6322.**

Völlig farbloses und schnell trocknendes Leinöl erhält man durch Bleichung mit sehr geringen Mengen Ozon, so daß das Verfahren bei entsprechender Ausarbeitung wirtschaftlich mit den bekannten Methoden in Wettbewerb treten könnte. (**A. Vosmaer**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 31, 448.**)

Nach **D. R. P. 187 806** kühlt man Leinöl, um es zu reinigen, auf 0°—27° ab, filtriert von den ausgeschiedenen Feststoffen und beseitigt so die Ursache der später auftretenden Trübungen.

Zur Reinigung von Leinöl für die Herstellung von Lacken und Firnissen kühlt man das Öl zwecks Abscheidung der Eiweiß- und Schleimstoffe auf minus 20° ab, läßt bis zur Filtrierfähigkeit des Öles, jedoch immer noch unter dem Nullpunkt, auftauen und filtriert. (**D. R. P. 163 056.**)

Dullo bediente sich nach **Dingl. Journ. 181, 151** zur Reinigung des Leinöles des Braunsteines, und zwar schüttelt man 250 Tl. Leinöl mit 15 Tl. Braunstein und 15 Tl. Salzsäure annähernd 2 Stunden, bis die Bleichung des Öles genügend weit vorgeschritten und die Firnisbildung beendet ist. Eine Neutralisation des Säureüberschusses ist nicht nötig, da sich die Säure von dem Firnis vollständig trennt und entfernt werden kann. Dagegen fällt man etwas gelöstes Manganchlorür durch Zusatz von Sodalösung als kohlensaures Manganoxydul aus und erhält so einen klaren, sehr dünnflüssigen, direkt gebrauchsfertigen Firnis, während die im Bodensatz angesammelten Verunreinigungen zur Herstellung von Glaserkitt dienen können. Man kann Leinöl auch bleichen, wenn man es (200 kg) mit 25 kg Salzsäure 1 Stunde verrührt und sodann 2,5 kg Braunsteinmehl einbeutelt. Man rührt 4—5 Stunden, läßt 48 Stunden stehen und behandelt weiter wie oben. Statt des Braunsteins kann man auch 10 kg Kaliumbichromat, gelöst in 25 kg Wasser, verwenden.

Über das Bleichen von Leinöl zur Firnisfabrikation siehe ferner **Chem. Rev. 1905, 114.** In einem verbleiten Bottich verrührt man 10 Stunden lang Leinöl mit 3—5% konzentrierter Schwefelsäure, füllt das Öl in Glasgefäße und setzt es 3—6 Wochen dem direkten Sonnenlichte aus. In den ersten 3 Wochen wird von Zeit zu Zeit durchgeschüttelt. Die färbenden Stoffe setzen sich zu Boden, man preßt nach 6 Wochen ab, entfernt mit warmem Wasser aus dem Öl die Säure, erhitzt das entsäuerte Öl noch einmal schwach und filtriert durch Sägespäne. Statt der Schwefelsäure kann man auch bei derselben Behandlung eine Lösung von 10—21% Eisenvitriol gelöst in 25 l Wasser verwenden. Zum Bleichen des Leinöles kann man es ferner (100 kg) in einem verbleiten Bottich mit 3% Kaliumpermanganat gelöst in 10 l Wasser 1 Stunde verrühren, worauf man nach 48 Stunden 6% 20grädige Salzsäure zufügt und 24 Stunden unter öfterem Umrühren stehen läßt, dann wäscht man die überschüssige Säure weg, filtriert und erhält so, wenn das Verfahren auch teurer ist, ein vollkommen farbloses Öl, das man zur Erhöhung der Trockenfähigkeit noch während 48 Stunden bei 30—40° mit warmer Luft behandeln kann. (**Ind.-Blätter 1874, Nr. 9.**)

Zur Bleichung und gleichzeitigen Oxydation erhitzt man Leinöl bei Gegenwart eines Katalysators der Eisengruppe, in erster Linie mit Kobaltoxyd unter gleichzeigem Durchleiten von Luft auf 120—130°. (**D. R. P. 274 973.**) Dieses Bleichverfahren ist nach **v. Kreybig** sehr geeignet die teure Methode mit Benzoylsuperoxyd zu ersetzen, da es ebenso wie dieses zu klaren, dicken Ölen führt, die bei einem spez. Gewicht bis 0,9 in der Konsistenz starken Standölen gleichen und die Eigenschaft haben, sich bei 170—180° unter Wasserverlust und Bildung von Anhydriden und Laktonen tiefbraunrot zu färben. Die Erzeugungskosten des hellen Dicköles werden, da man sehr geringe Mengen von leicht regenerierbaren Eisenoxydkatalysatoren verbraucht, durch die bloße Gewichtszunahme, die bei gebleichtem Öl 1—1,5%, bei Dicköl 7—10% beträgt, reichlich gedeckt. Die so gebleichten Leinöle geben wasserklare, für weiße Farben verwendbare Firnisse, ebenso wie die Dicköle zur Herstellung schneeweißer Emaillen dienen können. Das Verfahren eignet sich auch zur Gewinnung der bekannten Marineschmieröle aus Rüböl und Tranen. (**Farbenztg. 20, 742.**)

107. Allgemeines über Leinöltrocknung.

Eine sehr ausführliche, mit zahlreichen graphischen Tafeln versehene Arbeit über den Leinöltrockenprozeß veröffentlicht **A. Genthe** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 882.**

Weitere Angaben zum Leinöltrockenprozeß finden sich von **J. Hertkorn** in **Chem.-Ztg. 27, 856** und **34, 462** und von **F. Fritz** in **Chem. Rev. 22, 60.**

Beiträge zur Erklärung des Trockenvorganges fetter Öle hinsichtlich ihrer Verwendung in Handwerk und Kunst bringt **A. Eibner** in **Farbenztg. 1921, 823.**

Die festen Fette werden durch die Luft langsam und wenig verändert. Öle neigen zum Eintrocknen und Ranzigwerden. Wachse bleiben fast unverändert. Das „Trocknen" gewisser Öle (Lein-, Holz-, Mohn-, Hanföl) in dünner Schicht an der Luft besteht in der Absorption von Sauerstoff. Sie oxydieren zu einer gelblichen, elastischen, durchsichtigen Haut (Linoxyn), die in Wasser und Alkohol ganz unlöslich, in Äther teilweise löslich und spezifisch schwerer als Wasser ist. Die Trocknungszeit hängt von Temperatur, Belichtung, Feuchtigkeit, Dicke der Ölschicht, Luftzug usw. ab. Hohe Temperatur und Sonnenlicht beschleunigen den Vorgang. **Bauer** und **Hazura** zeigten, daß sich aus den im Leinöl enthaltenen Glyceriden der Linolsäure und Linolensäure Oxydationsprodukte bilden. Dieses Gemisch aus Oxlinolsäure- und Oxylinolensäureglycerid nannten die Forscher Oxylinolein. Die im Leinöl enthaltenen Oleate und Glyceride gesättigter Fettsäuren sollen dabei hydrolysiert und das entstandene Glycerin zu Wasser und Kohlensäure oxydiert werden. Andere Autoren nehmen daneben noch eine Bildung von Kohlenoxyd und anderen Kohlenstoffgasen an. Völlig geklärt sind die Vorgänge beim Trocknen der Firnisse noch nicht. Jedenfalls tritt eine geringe Zersetzung der Glyceride auf, erkennbar an merklichem Akroleingeruch (in Trockenhäusern der Linoleumfabriken). Ferner scheinen die sog. Sikkative (s. u.) kleine Mengen von Metallseifen zu bilden, die beim Trocknungsvorgang Sauerstoffüberträger sind.

Die Gewichtszunahme der trocknenden Öle während des Eintrockens ist also keine reine Sauerstoffaufnahme, sondern die Differenz zwischen ersterer und den durch Gasentwicklung verlorengegangenen Stoffen. Das Trockenvermögen der Öle ist abhängig von den in ihnen enthaltenen Mengen an Linol- und Linolensäure. Deshalb sind trocknende Öle durch ihren Gehalt an Säureglyceriden der Linol- und Linolensäure charakterisiert, während die nichttrocknenden frei von diesen sind, die halbtrocknenden zwischen beiden Gruppen stehen. Technisch wichtig sind nur die schnell trocknenden und die bei gewöhnlicher Temperatur trocknenden Öle, besonders Leinöl.

Zur Beschleunigung der Trocknung des Leinöles werden ihm verschiedene Stoffe zugesetzt. So nimmt die Trockenkraft auffallend zu durch geringen Zusatz von Mennige, Bleiglätte, Bleipulver, Kupferpulver, Platinmohr, Braunstein, Manganoxydhydrat, Manganborat sowie Resinaten und Linolaten des Bleies und Mangans und evtl. folgendes Erhitzen. Die erstgenannten Sikkative (Stoffe, die die Trockenfähigkeit erhöhen) werden mit Leinöl auf 220—200° erhitzt (gekochte Firnisse); bei den Resinaten und Linoleaten genügen Temperaturen von 130—150° oder gewöhnliche Temperatur (kalte Firnisse).

Einblasen von Luft oder Sauerstoff in erwärmte trocknende Öle verdichtet dieselben mehr und mehr; beim Erkalten erhält man ein elastisches kautschukartiges Produkt, das chemisch mit der bei der Öltrocknung sich bildenden Firnishaut identisch ist. Solche Oxydationsprodukte dienen als billiger Ersatz für Kautschuk. Im Großbetrieb werden oxydierte Leinöle zu Linoleum verarbeitet. **(Bd. II [444].)** Bläst man Luft oder Sauerstoff in halb- und nichttrocknende Öle ein, so wird teilweise Sauerstoff absorbiert unter Bildung von Oxyfettsäuren und flüchtigen Säuren; auch feste Fette werden teilweise oxydiert. Auf diesem Wege werden sehr viscose Öle von hohem spezifischen Gewicht (geblasene Öle) in der Schmierölfabrikation dargestellt.

Wie erwähnt erfolgt das Öltrocknen rascher je dünnere Schichten der Luftwirkung ausgesetzt werden. Dabei kann die Oxydation so lebhaft werden, daß die auftretende Erwärmung zur Verkohlung und Selbstentzündung des Öles führt, z. B. bei mit Öl getränkter Putzwolle. **[279.]** Die durch Oxydation erzeugte Wärmemenge hängt von der Affinität des betreffenden Öles zu Sauerstoff, von der Größe der Berührungsfläche zwischen Öl und Sauerstoff, der mechanischen Beschaffenheit des ölgetränkten Faserstoffes, vom Mengenverhältnis Öl-Faserstoff, vom Schutz gegen äußere Abkühlung, nicht zuletzt von der Lichteinwirkung ab. Größte Wärmeentwicklung wurde beispielsweise beim Leinölfirnis festgestellt; von Faserstoffen bei der Seide, dann folgen Wolle, Baumwolle, Jute und Hanf. Mikroorganismen spielen keine Rolle dabei, der Vorgang ist rein chemisch.

108. Einzelheiten über Leinöltrocknung.

Man unterscheidet, wie oben erwähnt, drei Gruppen von Leinölfirnissen, und zwar solche, die durch Erhitzen des Leinöles auf 220° hergestellt werden (altes Verfahren), solche, die man durch Erhitzen des Öles mit oder ohne Durchlüftung unter Zufügung von leinöl- bzw. harzsauren Metallverbindungen auf höchstens 150° erhält, und schließlich solche Firnisse, die ausschließlich durch Einverleibung von Sikkativen auf kaltem Wege und ohne Luftzufuhr hergestellt werden. Schließlich gibt es noch ozonisierte Firnisse, die man durch Oxydation mittels des auf elektrischem Wege erzeugten Ozons erhält.

Rohes Leinöl trocknet nach etwa 3 Tagen zu einer elastischen Haut ein, durch Hitze oder Zusatz gewisser Metallsalze verändertes Leinöl schon nach 6—8 Stunden. Es nimmt, auf Glasplatten gestrichen, in etwa einer Woche 16—18% an Gewicht zu, worauf die Wägungen eine allmähliche Abnahme zeigen bis schließlich nach 8 Monaten wieder das Anfangsgewicht erreicht ist. Gekochtes Öl zeigt, wenn auch in geringerem Maße, die gleiche Erscheinung. Der Zusatz von Mineralfarben ist kaum von Einfluß. Bei gekochtem Leinöl wird das Maximum der Gewichtszunahme zwar wie auch bei dem rohen Öl nach 7 Tagen erreicht, es erreicht jedoch im Ganzen

nicht jene Höhe. Alle Leinölanstriche, auch wenn sie Zinkweiß oder Bleiweiß enthalten, verhalten sich bezüglich der Gewichtsabnahme ähnlich wie die unvermischten Öle. (**A. H. Sabin**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1387** u. **2032.)**

Nach einer sehr interessanten Beobachtung von **Carles** besitzt das Öl aus den verschiedenen Schichten des Leinsamens in verschieden hohem Maße Trockenfähigkeit. So vermag das Öl aus den untersten Schichten kaum Sauerstoff zu absorbieren, während jenes aus den Randschichten sehr rasch trocknet, so daß es scheint, als würde die Epidermis des Leinsamens jene katalytischen Stoffe enthalten, die die Sauerstoffaufnahme begünstigen. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 843.)**

Über die Art der Veränderung, die das Leinöl erleidet, ist man noch im Ungewissen. Nach **Kühl, Pharm. Zentrh. 1910, 185,** ist Firnisbildung ein oxydativer Zersetzungsprozeß des Leinöles und vollzieht sich langsam unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes, schneller durch Erhitzen mit sauerstoffreichen Manganverbindungen, wobei das Linolein, das Glycerid der Leinölsäure, gebildet wird. Das Leinöl erfährt trotz der zugleich gebildeten und verdunstenden Kohlensäure, Ameisen- und Essigsäure beim Eintrocknen eine Gewichtszunahme. Nach **Lewkowitsch** liegt keine Oxydation vor, doch ist der Einfluß der zugesetzten Metalloxyde, die man als Sauerstoffüberträger auffaßt, unleugbar, ebenso wie nach **A. Genthe, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 2087,** auch Licht, besonders jenes mit Strahlen kurzer Wellenlänge, stark beschleunigend auf den Leinöltrockenprozeß einwirkt. Grüne, blaue und weiße Leinölfarben sind daher zum Unterschied von roten, braunen und schwarzen gute Trockner. Die Trocknung des Leinöles wird mit steigender Jodzahl nicht nur unabhängig voneinander durch Hitze und Licht wesentlich beschleunigt, sondern auch das Verdünnen mit Terpentin begünstigt, wenn auch schwach, das Trocknen.

Das Trocknen des Leinöles erfolgt in zwei Prozessen, einem chemischen (Oxydation) und einem kolloiden Prozeß (Gelatinierung), letzterer wird durch Temperaturerhöhung und Ölsäurezusatz beschleunigt. Die Oxydation des Leinöles, die langsamer verläuft als die der Leinölfettsäuren, beschleunigt man durch Linol- oder Linolensäurezusatz. (**P. Slansky, Zeitschr. f. angew. Chem. 1922, 389.)**

Über den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Sauerstoffabsorption der Öle siehe die Arbeit von **W. Lippert, Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 133.**

Die Eigenschaften des Leinöles und der Firnisse erfahren durch Kälte keinerlei Verschlechterung, auch dann nicht, wenn sie künstlich aufgetaut werden. (**C. Niegemann, Farbenztg. 19, 596.)**

D. J. Freire führte die Oxydation der trockenen Öle auf die Lebenstätigkeit niederer Organismen zurück, und zwar in erster Linie auf ein pflanzliches Kleinlebewesen, den Microclados oleorum, und brachte in **Chem.-techn. Zentralanz. 1885, 607** eine Anzahl Erscheinungen, die den Beweis für jene Anschauung erbringen sollten. Diese Mikroorganismen verhalten sich nach **Freire** ebenso wie die Trockenmittel von Art der Mangan- oder Bleisikkative oder diese letzteren sollen nach einer anderen Deutung die Hauptnahrung jenes Microclados bilden.

Bei vergleichenden Versuchen, die **L. V. Redman, A. J. Weith** und **F. B. Brock** über die Trockengeschwindigkeit einer Anzahl roher Öle (Leinöl-, Fischöl-, Sojabohnenöl- und Holzölsorten) in einer eigens konstruierten Trockenmaschine, ohne jeden Sikkativzusatz ausführten, wurde durch die Gewichtszunahme der mit dem betreffenden Öl bestrichenen Platten festgestellt: Nach 20 Tagen war das Leinöl zu einer trockenen, durchsichtigen Haut erstarrt, die Fingernageleindrücke nicht annahm. Ähnlich verhielt sich das Sojabohnenöl, das jedoch geringere Zähigkeit zeigte, und auch die Holzöle lieferten eine sehr feste, jedoch matte, eisblumenartig erstarrte Haut. Die Fischöle hingegen waren zu einer gelblichen, viscosen Flüssigkeit geworden und besaßen einen leichten Fischgeruch. Die größte Gewichtszunahme erfuhren die Fischöle, dann folgten Leinöl, Holzöl und erst zum Schluß Sojabohnenöl. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 192.)**

Der Leinöltrockenprozeß ist nach allen Versuchsergebnissen zu schließen zugleich ein Polymerisations- und Oxydationsvorgang, die ebensowohl beim Kochen als auch beim Blasen des Öles vor sich gehen. Neben der Verdickung erfolgt auch eine Klärung des Öles dadurch, daß die Firnistrübungen beseitigt werden. Ihre Ursache liegt entweder in einer mangelhaften Auflösung oder in der Anwendung eines Übermaßes des Trockenstoffes. Im ersteren Falle ist der Firnis von Anfang an trübe, im zweiten löst er sich in der Wärme klar auf, gibt aber nach dem Abkühlen wieder Ausscheidungen. Nach den Beobachtungen von **H. Wolff, Farbenztg. 18, 2587,** ist die Ursache der Firnistrübung aber vor allem auch in Oxydationsvorgängen zu suchen, die dann eintreten, wenn viel Luft und Feuchtigkeit Zutritt zu einem Resinatfirnis haben. Überdies scheinen gewisse Benzine, besonders solche, die frei von cyclischen Kohlenwasserstoffen sind, die Trübung zu begünstigen, während Benzol und Terpentinöl sie verzögern. Das Material der Niederschläge wird anscheinend durch Gemische oder Verbindungen und Oxysäuren des Leinöles und der Harzsäuren mit Blei hervorgerufen, die sich in kolloidaler Form ausscheiden und beträchtliche Mengen Öl absorbieren.

Im allgemeinen sind die polymerisierten Öle als Farbträger von größerer Beständigkeit als oxydierte Öle. Letztere können sich nach längerer Zeit unter Bildung flüssiger, säureähnlicher Verbindungen zersetzen, die, wenn die Farbe Bleiweiß enthält, neutralisiert werden, wodurch der Anstrich spröde wird. Besteht die Farbe jedoch aus indifferenten Stoffen, Schwärzen oder Eisenoxyd, so neigt der Anstrich aus oxydiertem Öl zum Klebrigwerden und läßt sich dann leicht durch Seife entfernen. (**H. Ingle** und **A. Woodmansey, Zentr.-Bl. 1919, IV, 505.)**

Die Resultate neuerer Arbeiten über die Polymerisation der Öle bringt **H. Wolff** in **Z. f. Kolloide 1920, 183.**

109. Bezeichnung der Leinölprodukte.

Über die Aufstellung allgemein gültiger Normen für die Beurteilung der Leinölfirnisse siehe **W. Fahrion, Farbenztg. 41, 2238.**

Das deutsche Wort Lack leitet sich von dem Sanskritwort lakscha ab und wurde und wird vielfach für helle, durchsichtige Harzlösungen angewendet, so daß in Verbindung mit der Bezeichnungsweise von Harzen oder Harzlösungen als Firnis die recht willkürliche, moderne Nomenklatur entstand. Richtig müßte man von Kopal-, Schellack- oder allgemein Harzfirnissen und von Asphaltlacken sprechen. **(C. P. van Hoek, Farbenztg. 20, 813.)**

Leinölfirnis enthält nur Leinöl und den nötigen Trockenbeschleuniger und soll in dünner Schicht entsprechend rasch unter Gewichtszunahme zu einer festen Haut eintrocknen. Es darf nicht mehr als 2% Trockenstoff, bei Verwendung harzsaurer Verbindungen nicht mehr als 5% Trockenstoff enthalten. Ölfirnis besteht aus Leinöl und einem anderen, gleichfalls trocknenden Öl oder aus letzterem allein; Angabe der Art dieses Öles ist erforderlich. Ölharzfirnis ist ein Gemisch aus Harz, organischen oder mineralischen Ölen oder aus Harzöl, Trockenstoffen und flüchtigen Verdünnungsmitteln und kommt unter dem Namen Glanz-, Mineralöl-, Harzöl-, Patent-, Glättefirnis usw. in den Handel (Firnisersatzprodukte). Qualitativ am höchsten steht der Leinölfirnis, alle übrigen sind nur Ersatzprodukte. **(O. Prager, Seifens.-Ztg. 42, 858 ff.)**

Über die verschiedenen Leinölsorten (Lack- und Firnisleinöl) siehe **E. J. Fischer, Farbe und Lack 1912, 176.**

Nach **Niegemann** und **Kayser** sollten Resinatfirnisse als kalt bereitete Firnisse bezeichnet werden, wie es auch an und für sich falsch ist, die nach der holländischen Methode und nach dem Resinatverfahren hergestellten Leinölfirnisse als gekochtes Leinöl zu bezeichnen, da in keinem der beiden Fälle das Öl wirklich gekocht wird. **(Farbenztg. 19, 1680.)**

Resinatfirnis ist jedenfalls, gleichgültig ob er durch Erhitzen oder unter Einblasen von Luft hergestellt wurde, von dem nach der holländischen Methode bereiteten Firnis völlig verschieden, da die bei letzterem Verfahren bedingten hohen Temperaturen Polymerisations- und Kondensationsprozesse bewirken, die naturgemäß zu anderen Produkten führen, als das bloße Einverleiben der leicht löslichen Trockenstoffe bei relativ niedriger Temperatur in die Masse des Leinöles. **P. Mühle** vertritt daher **C. Niegemann** gegenüber mit Recht den Standpunkt, daß die heutigen Resinatfirnisse nicht in die Kategorie der nach dem holländischen Verfahren gekochten Leinöle fallen sollen. **(Farbenztg. 20, 765, 795 bzw. 822.)**

P. Mühle schlägt daher folgende Definition vor: Firnis (Normalfirnis) ist eine Auflösung von Trockenstoffen in trocknenden Ölen bei einer Bereitungstemperatur unter 150°. Gekochter Firnis ist ein Erhitzungsprodukt des trocknenden Öles mit Trockenstoffen bei einer Bereitungstemperatur von mindestens 200°. Geblasener Firnis ist Firnis, bei dessen Herstellung gleichzeitig Luft eingeblasen wurde. Geblasener, gekochter Firnis ist ein gekochter Firnis, bei dessen Bereitung Luft eingeblasen wurde. Sikkativiertes trocknendes Öl ist ein trocknendes Öl, das mit einem 5% nicht übersteigendem Gehalt von fertigem Sikkativ versetzt ist. **(Farbenztg. 19, 1741.)**

Da die lithographischen Firnisse ihren Namen mit Unrecht tragen, da sie weder mit Sauerstoff noch mit sauerstoffübertragenden Mitteln behandelt werden, unterscheidet **W. Fahrion**: Trockenstoffe (Sikkative), die die Trockenzeit der trocknenden Öle abkürzen. Anstrichfirnisse als sikkativhaltige Leinöle, die in weniger als 24 Stunden trocknen. Lithographische Firnisse (Stand-, Dicköle), das sind durch Erhizen unter Luftabschluß verdickte, polymerisierte Leinöle. **(Farbenztg. 19, 1804.)**

Praktisch ist jedenfalls heute noch „Firnis" ein Allgemeinausdruck, der Produkte aus den verschiedensten Stoffen umfaßt. **(Mitt. d. Berl. Handelskammer, April 1918.)** Es müßte angestrebt werden, daß durch die Namengebung zum mindesten das rohe Leinöl von den aus ihm gewonnenen Produkten unterschieden würde. Auf Grund dieser Erkenntnis schlug auch **F. Fritz** neuerdings vor, alle feste Oxydationsprodukte der Öle mit der Endsilbe Oxyne zu versehen und z. B. Leinöl-, Holzöl-, Sojabohnenöloxyn von den unveränderten Ausgangsölen zu unterscheiden. **(Chem. Rev. (Umschau) 1919, 223.)**

110. Gekochtes Leinöl.

Zu den durch langes Kochen des Leinöles erhaltenen Firnispräparaten gehören das Dick- oder Standöl und das Anlegeöl. Altes, eingedicktes Leinöl heißt Anlegeöl und hat die Eigenschaft, schwer, aber sicher und nicht spröde anzutrocknen, so daß sich eine elastische Haut bildet, die einen etwas knirschenden Ton gibt, wenn man mit der Fingerkuppe darüber streicht; in diesem Zustande der Trocknung ist die Ölschicht besonders zum Auftragen von Blattgold u. dgl. geeignet.

Standöl entsteht durch 8—10stündiges Erhitzen von magerem, gut gelagertem Leinöl auf 320°. Bei Anwendung von Trockenmitteln erhält man das trockene Standöl, das ebenso wie die geblasenen Öle in der Verwendung hinter den Standölen erster Sorte zurücksteht. Mit der Dauer des Erhitzens steigt die Viscosität, Haltbarkeit und Konservierungskraft des Standöles, das in den drei Handelsmarken des Zink-, Blei- und extradicken oder grünen Standöles bekannt ist. **(C. P. van Hock, Farbenztg. 17, 1880.)**

Unter Dicköl versteht man zuweilen auch eine Mischung von gekochtem Leinöl und Holzöl, die man in der Weise herstellt, daß man 20 kg Leinöl bei etwa 310° einkochen läßt und 20 kg Holzöl, das vorher 3 Stunden auf 200° erhitzt wurde, zumischt. Das erhaltene Dicköl muß hell bleiben und darf beim Kochen keine braune Farbe annehmen. **(Techn. Rundsch. 1908, 686.)**

Früher kochte man das Leinöl, d. h. man erhitzte es nach Zusatz geringer Mengen eines metallischen Trockenmittels (Sikkativs) auf 210—260°, wobei man zweckmäßig, um die Reaktionsdauer von 20—25 Stunden auf die Hälfte der Zeit herabzusetzen, kräftig rührte. Leinöl für sich auf 250—335° erhitzt, gibt je nach der Erhitzungsdauer (6—15 Stunden) verschiedene Produkte, die je nach ihrer Farbe und Konsistenz als Farbenträger in den graphischen Gewerben dienen. Der zäheste Firnis für den Bronzedruck braucht zu seiner Herstellung 14—15 Stunden, der Firnis für Federzeichnungs-Reproduktion 9 Stunden, für Steindruck 6—8 Stunden usw. Es muß stets ein sehr blank gescheuerter Kupferkessel angewendet und ferner muß die Feuerung gleichmäßig forterhalten werden, so daß das Leinöl niemals aufwallt. Der Kessel darf nicht bedeckt sein. **(E. Winckler, Polyt. Notizbl. 1858, 78.)** Näheres findet sich in dem Kapitel über Buchdruck- und Lithographiefarben.

Nach **Th. Knösel, Techn. Rundsch. 1907, 360,** erhält man aus Leinöl durch längeres Kochen mit Preußischblau einen besonders in der Lederindustrie verwendbaren, tiefschwarzen Lack, den man zur Verwendung mit Erdöl oder anderen ähnlichen Lösungsmitteln verdünnt. Dieser Lack ist jedenfalls das Produkt einer tiefgreifenden chemischen Umsetzung, da die Farbe des Mineralfarbstoffes vollständig verschwindet. Vgl. **Bd. II [427].**

Gegenwärtig stellt man Leinölfirnis ausschließlich durch Erhitzen des Leinöles auf höchstens 150—160° her und erhält so in einem passenden, mit Heizschlange umgebenen zylindrischen Gefäß, das mit einem kräftigen Rührer ausgestattet ist, je nach der Zeitdauer und der Menge des zugesetzten Trockenmittels hellere oder dunklere Firnisse.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 397** wird Leinölfirnis wie folgt hergestellt: Man trägt in 140° heißes Leinöl 2% Manganoxyd in Stücken ein, erhitzt unter Rühren auf 160°, läßt erkalten und zieht nach 3—4 Tagen den blanken Leinölfirnis ab. Bei Verwendung von gefälltem, harzsaurem Mangan erhitzt man das Öl nur auf 150°, setzt $1^1/_2$—2% des erwärmten, mit Leinöl verrührten Präparates zu, rührt noch 2—3 Stunden bei 150° und läßt absitzen.

Kocht man nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 666** Leinöl, oder besser noch leicht verfirnistes Leinöl mit 2% calcinierter Soda etwa 15 Minuten im leichten Wall, so tritt eine leichte Verseifung ein und es resultiert ein Produkt, das alle charakteristischen Eigenschaften des Leinöles, insbesondere seine Mischbarkeit mit Farben, seine Trockenbarkeit durch Sikkative besitzt, zugleich aber die Eigenschaft hat, elastischer und biegsamer einzutrocknen, als der nicht vorbehandelte Firnis. Man nennt dieses Produkt daher auch, obwohl es mit Kautschuk nichts zu tun hat, Kautschukfirnis und verwendet es zur wasserdichten Imprägnierung von Geweben. **(Bd. II [818].)**

Das Kochen von trocknenden Ölen und ihren Gemengen mit Harzen erfolgt nach **D. R. P. 181 193** zweckmäßig unter Anwendung des Vakuums. Man kocht beispielsweise Leinöl zunächst $^1/_2$—1 Stunde bei 150—180°, 1 Stunde bei 200—250°, steigert schließlich die Temperatur langsam auf 300—340°, immer unter stark vermindertem Druck, und erhält so einen hellgelben, angenehm riechenden und dicken Firnis (siehe Lithographenfirnis).

Zur Herstellung von Dicköl erhitzt man Leinöl oder andere Pflanzenöle unter Luftabschluß in einem Behälter mit im oberen Teil angebrachtem durchlöchertem Zwischenboden, der mit saugfähigem Material bedeckt ist und bewirkt so, daß die beim Erhitzen des Öles verdampfenden und an den kälteren Kesselwandungen sich niederschlagenden Destillationsprodukte von jenem Filz aufgesaugt werden. **(D. R. P. 215 349.)**

Die Einrichtung eines geschlossenen Kochkessels zur Leinölkochung, bei der die entweichenden Dämpfe sich unter dem Einflusse kondensationsbeschleunigender Mittel oberhalb der Öloberfläche flüssig niederschlagen, und so verhindert werden in das Ölbad zurückzugelangen, ist in **D. R. P. 222 666** beschrieben. Siehe auch **D. R. P. 262 194** und **267 447.**

Eine Vorrichtung zum Kochen des Leinöles in einem Behälter mit einem Schwimmer, der den Luftzutritt zu dem Öl verhindert, wodurch Oxydation, Dunkelfärbung und Entwicklung unangenehmer Gerüche vermieden werden, ist in **D. R. P. 215 348** beschrieben.

Ein Verfahren zur Gewinnung polymerisierter, heller Öle durch Erhitzung ist dadurch gekennzeichnet, daß das zu erhitzende Öl das Erhitzungsgefäß gänzlich anfüllt und aus ihm durch eine Leitung in dem Maße, als es sich beim Erhitzen ausdehnt, in eine Vorlage gelangen kann, in der der Abschluß gegen die Luft durch kaltes Öl bewirkt wird. Man erhält so wasserhelle, von Zersetzungsstoffen freie Polymerisationsprodukte ohne kostspielige indifferente Gase beschaffen zu müssen, in einfacher Apparatur, auf schnellem Wege, da die Polymerisation sogar durch den nur minimalen vorhandenen Druck in der Apparatur günstig beeinflußt wird. **(D. R. P. 279 140.)**

Zum Sieden heller Lacke eignet sich wie kein anderes Material Aluminium. Aluminiumgefäße dienen auch am besten zur Aufbewahrung solcher Lacke. Säurehaltige Harzprodukte, namentlich solche, die niedere aliphatische Säuren enthalten, zersetzen jedoch das Aluminiummetall sehr bald dann, wenn sie wasserfrei werden. **(Zeitschr. f. Kohlensäureind. 1922, Nr. 51.)**

Übergeschäumtes und in Brand geratenes Leinöl kann man nach **F. Fritz** leicht zum Verlöschen bringen, wenn man in das siedende Öl einige Eimer kalten Firnis oder kaltes rohes Leinöl eingießt. **(Chem. Rev. 19, 124.)**

111. Geblasenes, elektrolysiertes, ozonisiertes verdicktes Leinöl. Lackleinöl.

Über die Veränderungen, die das Leinöl beim Erhitzen auf 250° im zugeschmolzenen Glasrohr unter Druck erleidet, siehe **S. Coffey, J. Soc. Chem. Ind. 1921, 19.**

Über geblasenes Leinöl siehe die Mitteilungen von **W. Fahrion** in **Farbenztg. 1918, 1227.**

Vom Leinöl führt der Weg über die leichten Firnisse bis zum festen Linoxyn, dem Ausgangsmaterial der Linoleumfabrikation. Es dürfte gleichgültig sein, ob man rohes Leinöl kocht oder in kaltem oder heißem Zustande Sauerstoff aus der Atmosphäre aufnehmen läßt, wobei in allen Fällen Trockenmittel, die bisher als Oxydation aufgefaßte Veränderung des Leinöles beschleunigen, stets erhält man allerdings nach sehr verschiedenen Zeiträumen ein Produkt, das allein oder im Gemenge mit Pigmenten mehr oder weniger rasch eintrocknet.

Das „Blasen" des Leinöles wird technisch in der Weise bewirkt, daß man das feinverteilte Leinöl in Form eines Sprühregens einem Strome heißer Luft zuführt. Man gewinnt so ein, gegenüber den gekochten Firnissen wesentlich helleres, rasch trocknendes Produkt, das zur Herstellung heller, bunter Druckfarben dient. Nach **E. P. 25 324/1896** soll es vorteilhaft sein, das Leinöl vor dem Blasen zu ozonisieren. Vgl. **E. P. 12 652/1886** und **18 628/1898.**

Während des Lufteinblasens in das Leinöl tritt vorübergehend schwache Abkühlung, dann aber, besonders wenn man zugleich mit dem Luftstrom Sauerstoffträger einbläst, Erhitzung des Öles um 70—80° ein. Zur Gewinnung heller Öle wird bei niederer Temperatur, ohne Trockenmittel, mit viel Luft, längere Zeit geblasen, während bei höherer Temperatur, besonders länger abgelagerte Öle schnell, allerdings auf Kosten der Farbe, eingedickt werden. **(L. E. Andés, Chem. Rev. 1901, 4.)**

Nach **D. R. P. 24 103** wird eine zu weitgehende Oxydation des Leinöles beim Blasen verhindert, wenn man dem Öl einen leichten Kohlenwasserstoff zusetzt.

Nach **E. P. 7251/1891** wird der Prozeß des Blasens unterstützt, wenn man das zu behandelnde Leinöl vorher mit einer Lösung von Manganseife in Terpentinöl versetzt.

Über die Herstellung von Firnis durch Behandlung von Ölen mit Gasen oder Gasgemischen (Chlor mit Wasserdampf oder Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff usw.), die vorher behufs Bildung hochoxydierter und leicht zersetzbarer Sauerstoffverbindungen der Einwirkung elektrischer Entladungen ausgesetzt wurden, siehe **D. R. P. 29 961.**

Zur Anreicherung des Leinöles mit den Trockenprozeß begünstigenden Peroxyden oxydiert man das Öl in schwachalkalischer Natriumsulfatlösung mittels Bleielektroden im Anodenraum einer Zelle oder setzt es gleichzeitig in dünner Schicht kurzwelligem Licht und Luftsauerstoff aus. Man erhält so unter gleichzeitiger Bleichung des Leinöles schnell und glänzend emailartig auftrocknende Firnisse. **(D. R. P. 195 663.)** Vgl. **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1441.**

Besonders harte, elastische und trockenfähige Sikkative erhält man durch dreistündige Behandlung eines Gemenges von rohem Leinöl und Trockenzusätzen mit Ozon. **(W. J. Engledue,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 105.)**

Ein Apparat zur Herstellung von Firnis mittels Elektrizität ist in **D. R. P. 71 493** beschrieben.

Über die Möglichkeit, das Kochen des Leinöles durch Anwendung von Ozon bei Gegenwart katalytisch wirkender Substanzen zu umgehen, siehe **D. R. P. 125 189.**

Die Anwendung ozonisierter Luft zum Trocknen von Lacken bei niedriger Temperatur hat sich besonders beim Anstrich von Automobilkarosserien bewährt. Man erhält mit Ozonluft schon nach 2 Stunden eine Gewichtszunahme der aufgestrichenen Farbe um 3,34%, das ist mehr als das Doppelte wie beim Trocknen an der Luft. Es ist allerdings noch nicht festgestellt, ob das schnelle Trocknen nicht evtl. zur Rißbildung führt. **(Farbe und Lack 1919, 85.)**

Die Erhärtung von Firniß-Lackschichten kann nach **E. P. 118 610/1918** dadurch beschleunigt werden, daß man sie durch Schirme vor der Einwirkung ultravioletter Strahlen bewahrt, in einer Dunkelkammer der Wirkung von Hitze, Ozon und Elektrizität aussetzt.

Zur Erzeugung fester elastischer Oxydationsprodukte aus trocknenden Ölen (Leinöl) leitet man Sauerstoff oder ozonhaltige Luft in mit 1,5% Essigsäure angesäuertes, in einem geschlossenen Gefäß befindliches Leinöl ein. Die Temperatur soll 70° nicht übersteigen. **(D. R. P. 263 656.)**

Das Verfahren des **D. R. P. 109 584:** Harzverdickung durch Eintropfen von hartem Wasser in die etwa 200° heiße Harzschmelze kann nach dem **H. P. D. R. P. 76 773** auch dazu dienen, um trocknende oder nicht trocknende Öle zu verdicken.

Zur Herstellung des Lackleinöles lagert man baltisches Leinöl in großen Bassins im Freien in Gegenden mit strengem Winter, so daß, besser als beim Kochen und Trocknen, Sauerstoffaufnahme und Entschleimung des Öles stattfindet. Als Ersatz für diese Lagerung kann auch schnelles Erhitzen auf 270° bzw. 200°, im letzteren Falle nach Zusatz einiger Prozent Aluminium-Magnesiumhydrosilicat dienen, wodurch in beiden Fällen recht vollständige Entschleimung bewirkt wird, ohne daß der Firnis später nachdunkelt oder trüb wird. **(Meister, Farbenztg. 25, 19.)**

Über Lackleinöl und Lackleinölsäure als Grundmaterialien der Lackfabrikation siehe **E. Stock, Farbe und Lack 1912, 421.**

112. Linoxyn (-ersatz).

Zur Fabrikation des Linoxyns wird das Leinöl entweder oxydiert oder polymerisiert. In der Technik laufen beide Verfahren nebeneinander. Beim **Walton**prozeß überwiegt das Oxydations-, bei der Methode von **Parnacott-Taylor** das Polymerisationsverfahren. **(Bd. II [444].)** Man

übergießt nach dem Waltonprozeß große Baumwolltücher in warmen Räumen mit einem Firnis, der durch Erhitzen von Leinöl auf etwa 200° unter Zusatz von 2% Bleiglätte gewonnen wurde, und erhält so unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes und intensiver Belichtung bei gleichzeitiger Bildung von Kohlendioxyd, Essig-, Ameisensäure, Wasser und Kohlenwasserstoffen ein bernsteingelbes, säuerlich riechendes Produkt, daß, je weiter es oxydiert ist, um so schwieriger schmilzt und um so unlöslicher wird. Nach einer Verbesserung des Verfahrens läßt man das Öl in feiner Schicht einem Luftstrom entgegenfließen und erhält so ein meist noch schmelzbares, sonst ähnliches Material. Nach dem Verfahren von **A. Genthe** bläst man unter gleichzeitiger Belichtung mit Quecksilberdampflampen Luft in erwärmtes Leinöl und erhält auch hier ein Material von ähnlicher Beschaffenheit. Das polymerisierte Linoxyn ist ein schwarzes, klebriges, sehr elastisches und brenzlich riechendes Produkt, das man durch Erhitzen von Leinöl auf etwa 300° herstellt. **(F. Fritz, Chem. Rev. 18, 247** und **265.)**

In **Chem. Rev. 22, 37** weist **W. Schäfer** auf die Entstehung linoxynähnlicher Produkte bei der Dampfdestillation vegetabilischer Öle hin und beschreibt die unter dem Einflusse des überhitzten Dampfes erhaltene, feste, klebrige, schwarzbraune Substanz, die 29,49% gesättigte und ungesättigte, nichtoxydierte Fettsäuren, 44,56% oxydierte Fettsäuren und neben Asche und Rückstand 6,12% wasserlösliche, nicht flüchtige Fettsäuren enthält.

Zwischen reinem und unverändertem Leinöl und dem am schwersten löslichen Linoxyn kann man, je nach der Löslichkeit des betreffenden Produktes in organischen Lösungsmitteln, zahlreiche Oxydationsstufen unterscheiden, beginnend mit der Unlöslichkeit im Petroläther, endigend in der auch in Äther unlöslichen Oxydationsstufe, dem eigentlichen Linoxyn. Das Universallösungsmittel für oxydiertes Leinöl ist Eisessig, der nur die höchsten Oxydationsstufen nicht löst.

Zur Überführung der Leinöloxydationsprodukte (Linoxyn und Linoxynsäure) in lösliche Form behandelt man das Oxydationsprodukt mit einer konzentrierten, nicht allzu hoch siedenden aliphatischen Säure, z. B. mit Eisessig, und verdampft diesen ganz oder teilweise. **(D. R. P. 258 853.)**

Jedenfalls ist das Linoxyn nach **F. Fritz (Chem. Rev. 20, 48)** im Gegensatz zu den bisherigen Anschauungen in siedendem, hochkonzentriertem Eisessig fast vollständig löslich, während andere organische Lösungsmittel es nur teilweise aufnehmen. Dadurch eröffnen sich dem Leinöl auch die weiteren Anwendungsgebiete der Leder- und Textilwarenimprägnierung, um die Stoffe wasserdicht zu machen.

Destilliert man von einer Eisessig-Linoxynlösung die Essigsäure ab, so erhält man ein Produkt, das nunmehr auch in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, also in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff usw. löslich ist. Man kann auf diese Weise Linoxynlösungen erhalten, mit denen man verschiedene Stoffe, Leder, Textilmaterialien wasserdicht imprägnieren kann, ohne daß sie, wie dies bei Verwendung des Leinölfirnisses der Fall ist, mit der Zeit spröde und brüchig werden. Durch verschiedene Kombinationen, also z. B. durch Vermischen der Linoxyn-Eisessiglösung mit Kolophonium und Kaurikopal gewinnt man nach dem Abdestillieren der Essigsäure einen in Benzol und Alkohol löslichen Linoleumzement. Terpentinöl hat die Eigenschaft, seiner Sauerstoff übertragenden Wirkung wegen, oxydiertes Leinöl durch fortgesetztes Kochen bis zur höchsten Oxydationsstufe überzuführen, so daß man zur Herstellung einer Terpentinöllösung des löslich gemachten Linoxyns Kochen vermeiden muß und nur lauwarmes Öl verwenden darf. **(F. Friedemann, Chem. Rev. 20, 213.)**

Zur Verwendung des in großen Mengen in der Linoleumindustrie verwendeten Linoxyns zu Anstreichzwecken verknetet man es unter Erwärmen während 1—3 Tagen mit Benzol, oder besser noch, läßt es in Benzol aufquellen und verreibt die schwammige Masse dann auf einer Farbenreibmaschine zu einem unfühlbaren Brei. In dieser Form löst man es dann in der doppelten bis dreifachen Benzolmenge und verwendet diese Lösung im Gemenge mit Farben und Stoffen, die, wie z. B. Leinölfirnis, Lack, Mineralöle oder Harze, das Absetzen des oxydierten Leinöles verhüten. Das Auflösen des Linoxyns in Benzol läßt sich auch dadurch erheblich erleichtern, daß man es zuerst durch langsames Eintragen in geschmolzenes Harz mit diesem verbindet und dann nach Entfernung des Feuers allmählich Benzol oder ein anderes gebräuchliches Lösungsmittel zusetzt. An Stelle des Harzes läßt sich auch Harzöl verwenden. **(F. Fritz, Chem. Umschau 23, 29.)**

Nach **D. R. P. 233 335** wird ein Firnis erhalten durch Lösen von Linoxyn in Amylalkohol oder Amylacetat bei gewöhnlicher Temperatur.

Als brauchbares Lösungsmittel für die zähflüssigen Linoxyne der Linoleumindustrie eignet sich nach **D. R. P. 335 905** das Tetralin, mit dem man die Masse unter gewöhnlichem Druck auf mehr als 100° erwärmt.

Das flüssige Linoxyn eignet sich als Zusatz zu Leinölfirnis, zur Verarbeitung auf Schmierseifen, allein oder mit Wasser und Ammoniak, emulgiert als Spicköl für dunkle Gewebe, nicht aber zur Faktiserzeugung, da das zwar leicht erhaltende Chlorprodukt weich und klebrig bleibt. Mit überhitztem Dampf behandelt, gibt es als Destillat bei 180—200° einen blaßgelben, mit Alkohol in jedem Verhältnis mischbaren Ester. **(H. Griff, Seifens.-Ztg. 42, 993.)**

Zur Herstellung von Linoxynmassen erhitzt man das Öl mit 0,5—1% feinst verteiltem Magnesium oder Eisen (letzteres als Ferrum hydrogenio reductum) und erhält so schon bei niedriger Temperatur (110—120°) in $3^1/_2$—4 Stunden ohne Entwicklung feuergefährlicher Gase und ohne weitere Nachbehandlung ein schmelzbares, leicht formbares Produkt. **(D. R. P. 201 966.)**

113. Literatur und Allgemeines über Öl-Trockenstoffe.

Stock, E., Die Fabrikation der Öllacke und Sikkative. Wien und Leipzig 1915. — Bottler, M., Die Trockenmittel in der Lack-, Firnis- und Farbenindustrie. Halle 1915. — Baldamus, E., Die Sauerstoffaufnahme der Öle und Harze. Leipzig.

Über Sikkative und Firnisse siehe **M. Weger, Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 531; 1897, 401, 542** und **561.** Vgl. **ebd. H. Amsel, 1896, 14; 1897, 303, 344.**

Über Trockenstoffe für die Lackfabrikation und deren Verwendung siehe auch **E. Stock, Farbe und Lack 1912, 272.**

Praktische Beispiele über die Anwendung von Blei-, Mangan- und Kobalttrocknung bringt **W. Flatt** in **Farbenztg. 1921, 1441.**

Schon **Chevreul** (vgl. z. B. **Dingl. Journ. 123, 57)** bezeichnete als das beste Trockenmittel ein Gemisch aus Leinöl und mit Bleiglätte gekochtem Öl oder auch Leinöl, das 3—4 Stunden mit 10—15% Braunstein in der Wärme unter öfterem Umrühren in Berührung gestanden hatte.

Leclair fand dann um 1850, daß statt der Bleiglätte, als Sikkativ bei Ölen, ebensogut eine Manganverbindung angewendet werden kann. Er führte auch als erster das Zinkoxyd als Bleiweißersatz ein.

Über die Bereitung eines sehr hellen und gut trocknenden Leinölfirnisses siehe **Wiederhold, Polyt. Notizbl. 1866, Nr. 10** und **Nr. 12.**

Nach **P. Mühle** unterscheidet man: A. Trockenstoffgrundlagen (Sikkativbasen) und unter ihnen Bleiverbindungen und Bleisalze (Glätte, Mennige, Superoxyd, Sulfat, Nitrat, Chlorid, Acetat, Chromat, Borat, Manganat), ferner Manganverbindungen und -salze (Oxyd, Superoxyd, Oxyd- und Oxydulhydrat, Manganite usw.), weiter Kobaltverbindungen und Kobaltsalze und schließlich Verbindungen des Kalks, Zinks, Cers, der Magnesia und anderer Metalle. B. Trockenstoffe, Seifen, Sikkativextrakte und unter ihnen gefällte oder geschmolzene Resinate, Kopalate, Oleate, Linoleate, Wolframate usw. oder Mischungen dieser Präparate. C. Trockenstofflösungen (Sikkative), und zwar Lösungen in trocknenden Ölen (Firnisextrakte) und in flüchtigen Verdünnungsmitteln, das sind die eigentlichen Sikkative. Weiter gibt es noch Trockenmittel, die aus organischen Superoxyden bestehen, und sog. Sikkativpulver. **(Farbenztg. 21, 855** und **883.)**

Neuerdings werden auch Tungate (holzölsaure) und Perillate (perillasaure) Metallverbindungen als Sikkative empfohlen, ferner werden auch die Kobaltverbindungen der Harze, also das Linoleat, das Resinat und das Acetat in steigendem Maße verwendet. Keines dieser oder der im Handel befindlichen Präparate Siccolin, Seccoprestol, Phänomen und andere, die durch Zusammenschmelzen von Manganlinoleat mit Leinöl oder durch dessen Auflösung in Terpentinöl oder auch mit harzsaurem Zink und palmitinsaurer Tonerde bereitet werden, sind jedoch befähigt, einen praktisch verwertbaren Firnis zu erzeugen, der in weniger als 4 Stunden trocknet. **(M. Bottler, Chem. Rev. 19, 265** und **296.)**

Ein gutes Sikkativ soll in Leinöl, Terpentinöl oder Benzin in der Kälte oder beim Erhitzen auf höchstens 140° völlig löslich sein, es soll ferner selbst möglichst geringe Eigenfarbe besitzen und muß, in Terpentinöl oder Benzin gelöst, auf einer Glasplatte ausgebreitet, in 15 Minuten zu einer nicht klebenden Schicht eintrocknen. 2—4% eines guten Sikkatives müssen genügen, um den Lack, der wasserbeständig werden soll, in 12—15 Stunden zum Trocknen zu bringen. **(Zentr.-Bl. 1919, IV, 880.)**

Als Trockenmittel allein oder in Mischung unter sich oder mit anderen Sikkativen eignen sich ferner die Schwermetallverbindungen der 1, 3 - Diketone oder der 1, 3 - Ketocarbonsäuren und ihrer Derivate, z. B. Manganacetessigester, Bleiacetessiganilid, Kobaltacetylpinakolin usw. **(D. R. P. 305 692.)**

Die trocknende Kraft des Leinöles wird durch den Zusatz von Schwermetalleläostearaten beträchtlich erhöht; vor allem das Manganeläostearat verursacht, daß das Leinöl sehr schnell trocknet. Auch die Blei- und Kobaltsalze zeigen ähnliche Eigenschaft, doch geht aus den Untersuchungen von **L. E. Wise** und **R. A. Duncan** hervor, daß die trocknende Wirkung in erster Linie von der Gegenwart des Metalles, nicht aber von dem nichtmetallischen Radikal des Trockenmittels abhängt. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 514.)**

Nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1922, 182** übertrifft metavanadinsaures Ammonium die üblichen Schwermetalltrockner hinsichtlich der Sauerstoffübertragsfähigkeit um das 1,75fache. Das Harz- oder Leinöl dunkelt allerdings bei dieser Behandlung etwas nach.

Bei der Herstellung von Firnissen auf kaltem Wege dürfen nur solche Präparate benutzt werden, durch die die Öl- und die Harzsäuren vollkommen gebunden werden. Man setzt daher dem rohen Leinöl, um es kalt in rasch trocknenden Firnis zu verwandeln, z. B. 4—5% eines flüssigen Sikkativs zu, das man durch Erhitzen von 2 Tl. Terpentinöl und 1 Tl. Manganlinoleat herstellt. Dieses Trockenmittel ist im Gegensatz zum Bleilinoleat schon in der Kälte klar löslich, doch werden beide Schwermetalltrockenmittel häufig in Kombination verwendet, da das Trockenvermögen des Leinöles auf diese Weise besonders erhöht wird. Das beste Mischungsverhältnis ist hierbei nach **H. A. Gardner (M. Bottler, Kunststoffe 1912, 265)** 1 Tl. Mangan und 25 Tl. Blei. Der warm hergestellte Leinölfirnis ist jedoch geschmeidiger und elastischer. **(Seifens.-Ztg. 1911, 897.)**

Nach einem eigenartigen Verfahren von **G. Borries, Seifens.-Ztg. 1912, 615,** kann man den Trockenprozeß des Leinöles auch auf dem Gewebe oder auf dem Papier selbst hervorrufen, wenn

man diese Unterlage (z. B. Filtrierpapier) mit einer kaltgesättigten Lösung von Mangansulfat tränkt, dann trocknet, in verdünnte Ammoniaklösung taucht, mit Wasser abspült und zum Schluß mit verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung nachbehandelt. Die so geschaffene dünne Braunsteinschicht oxydiert dann das aufgestrichene Leinöl in kurzer Zeit, doch befürchtet **Welwart** nicht mit Unrecht bei Übertragung des Verfahrens auf Baumwollgewebe die Erhöhung der Selbstentzündungsgefahr der Baumwolle.

114. Metallresinate, flüssige Sikkative.

Die Metallresinate und -oleate als Sikkative bespricht **O. Prager** in **Seifens.-Ztg. 1914, 11 ff.**

Metallresinate sind harzsaure Verbindungen der Metalle, die als Trockenstoffe in der Lackindustrie verwendet werden. Man stellt sie her: 1. durch Fällung einer reinen Harzalkaliseifenlösung mit wasserlöslichen Metallsalzen oder 2. durch Lösen von Metalloxyden in geschmolzenem Harz. Man verseift also z. B. nach **Bottler, Kunststoffe 1911, 224** und **248.** 50 kg Kolophonium mit einer Lösung von 7,5 kg 77 proz. Ätznatron in 80 l Wasser und fällt die erhaltene klare Harzseifenlösung mit einer wässerigen Calcium-, Blei-, Mangan-, Zink-, Aluminium- oder Magnesiumlösung aus. Die unter den verschiedensten Namen („Universalsikkativ": Blei und Mangan; „Spezialsikkativ": Blei und Zink usw.) im Handel befindlichen Trockenmittel sind solche Verbindungen.

Nach der zweiten Methode löst man z. B. essigsauren Kalk in der Menge von 25—30% in dünnflüssig geschmolzenem Kolophonium und erhitzt so lange auf 160%, bis ein über dem Kessel aufgehängter Streifen feuchten, blauen Lackmuspapieres nicht mehr gerötet wird, solange also Säuredämpfe entweichen. In ähnlicher Weise gewinnt man harzsaures Mangan (harzsaures Blei usw.) z. B. durch Eintragen von 6 Tl. feinst gemahlenem Braunstein oder von 5 Tl. Manganoxydhydrat oder 10 Tl. Manganoxydulhydrat in 100 Tl. bei 150° geschmolzenes Kolophonium, worauf die Temperatur unter kräftigem Rühren auf 200—210° gesteigert wird. Schließlich werden ausgezeichnete Trockner auch aus mehreren Metallverbindungen erhalten, z. B. durch Eintragen von 3 Tl. gemahlener Bleiglätte in 75 Tl. Kolophonium von 230°; nach erfolgter Reaktion wird bei 200° 1 Tl. Mangansuperoxyd unter Umrühren zugefügt, oder man verwendet neuerdings von vornherein mangansaures Blei, das man in der Menge von 10 Tl. mit Öl zu einer Paste angerieben in 100 Tl. des auf 220° erhitzten Harzes einträgt und die Temperatur allmählich auf 270° steigert. Durch Zusammenschmelzen kann man auch harzsaures Zink, Magnesium und Kobalt herstellen. Von jener früher üblichen Herstellungsart der Firnisse, die darin bestand, daß man Blei- oder Manganoxyd in dem auf etwa 180° erwärmten Öl löste, ist man abgekommen und man verwendet heute nahezu ausschließlich geschmolzene oder gefällte harz- oder ölsaure Salze der Schwermetalle, die dem Leinöl bei verhältnismäßig niedriger Temperatur beigegeben werden.

Zur Herstellung von Harzzink erhitzt man Kolophonium nach **E. Stock, Farbe und Lack 1912, 110,** mit 5% Zinkoxyd bis zum Eintritt der Reaktion, läßt dann die verdickte Masse erkalten, pulvert, erhitzt abermals auf 250°, läßt wieder erkalten, pulverisiert und verschmilzt das Produkt mit etwa 10% Leinölfirnis.

Nach **F. P. 390 804** erhält man ein Sikkativpulver durch Vermahlen eines erhitzten Gemenges von Harz mit geringen Mengen bestimmter Aluminiumsalze.

Heller Firnis braucht nach **Schall** (l. c.) zur Herstellung $^1/_4$% harzsaures Mangan, wobei 4—5 Stunden auf 180—200° erhitzt wird, dunkler Firnis $^1/_2$—1%, bei 4—5stündigem Erhitzen auf 200—240°. Noch hellere Firnisse werden aus Spezialpräparaten (z. B. harzsaures Mangan, geschmolzen, extra hell) erhalten durch bloßes Hinzufügen zu dem auf 140° erhitzten Öl. Ganz helle Sikkative werden mit in Benzin gefälltem harzsauren Zink hergestellt, dem einige Prozeute Kobaltsikkativ zugesetzt werden. Nach anderen Angaben ist harzsaures Zink als Trockenmittel wertlos. — Harzsaurer Kalk ist der wichtigste Grundstoff für billigere Lacke.

Harzsaures Kupfer wird den Anstrichfarben für eiserne Schiffe zugesetzt, da es den Ansatz von Seegewächsen verhindert **[212].** Harzsaures Eisen besitzt wasserdichtende Eigenschaften. Die durch Schmelzen erzeugten kopalsauren Metalloxyde wurden besonders in der Kutschenlackfabrikation als Trockenstoffpräparate gebraucht, sie sind jedoch teurer als die mit Kolophonium hergestellten Resinate und trocknen auch schlechter, so daß sie kaum mehr fabriziert werden.

Zur elektrolytischen Darstellung der Resinate unterwirft man die sehr verdünnte Lösung (1 : 100) eines wasserlöslichen Blei-Natriumsalzes mit einer Kohlenplatte als Kathode und mit einer Bleianode der Elektrolyse, wobei die Kathode rings mit Kolophonium umgeben wird. Es bildet sich lösliches Bleisalz und Natronlauge, die das Harz auflöst; beim Durchmischen der Flüssigkeit resultiert dann das Bleiresinat. (**Vézés**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 2179.**)

Als Ergebnis einer mit zahlreichen Versuchsdaten versehenen Arbeit über den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Sauerstoffaufnahme trocknender Öle findet **W. Lippert,** daß sämtliche Bleiresinatfirnisse ohne Rücksicht auf den Bleigehalt im Gegensatz zu den Manganfirnissen gegen Luftfeuchtigkeit beständig sind, im trockenen Raume jedoch eine größere Neigung zum Trocknen zeigen, als im feuchten Raum. (**Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 365.**)

Über die Herstellung flüssiger Sikkative aus Kolophonium, Abfallharz und ähnlichen Produkten mit Kalkhydrat, Bleioxyd (bei 220—250°), Manganoxyd (bei 240—250°) siehe **L. E. Andés, Chem. Rev. 1913, 264.**

Über Herstellung der flüssigen Sikkative und Sikkativextrakte siehe ferner **Bottler, Kunststoffe 1912, 9;** über Metalloleate **S. 264.** Über Metallresinate aus verschiedenen Kopalsorten vgl. **Bottler, Dingl. Journ. 1898, 70.**

Über die unter dem Namen „Sikkativ" oder „Firnispräparat" im Handel befindlichen flüssigen Extrakte siehe den Aufsatz von **M. Bottler** in **Chem. Rev. 1912, 296.**

Zur Herstellung flüssiger Sikkative verwendet man heute, nicht wie es früher geschah, Lösungen von Bleiseifen in Terpentinöl oder Benzin, sondern die billigeren Harzsikkative, die durch Schmelzen von Kolophonium mit Schwermetallverbindungen gewonnen werden. Zuweilen setzt man dem Gemenge noch Abfallharze und Kautschuk- oder Guttaperchaharze zu. Von Schwermetallverbindungen kommen hauptsächlich die Oxyde des Bleis, Mangans und Kobalts in Betracht. Einzelne Präparate enthalten auch etwas Leinöl oder Sojabohnenöl und sogar Mineralöle. In fast allen ist außerdem Kalkhydrat nachweisbar. Zur Verdünnung der Harzschmelzen nimmt man Kohlenwasserstoffe der Stein- und Braunkohlenteerdestillation und in den billigen Produkten auch Erdöldestillate. In **Chem. Rev. 20, 264** beschreibt **L. E. Andés** die Herstellung der Sikkative eingehend und gibt auch eine größere Zahl von Rezepten an.

Man erhält die flüssigen Sikkative als helle, fast weingelbe Produkte, wenn man bei ihrer Herstellung die Bleiglätte oder Mennige durch entwässerten Bleizucker oder Bleiweiß ersetzt, von Manganverbindungen überhaupt absieht und auch die, wenn auch stark trocknenden, so doch Dunkelfärbung der Lacke herbeiführenden Kobaltverbindungen möglichst ausschaltet und als Grundharz helles Kolophonium oder Dammarharz verwendet. Letzteres gab auch mit je 5% Kalkhydrat und borsaurem Mangan ein in Terpentinöl fast wasserklar lösliches flüssiges Sikkativ. **(Farbenztg. 18, 1550.)**

Zur Erzeugung flüssiger Sikkative und Bindemittel für Lacke und Anstrichfarben filtriert man eine gut vermischte und abgesetzte Lösung von 10 Tl. Cyclohexanolformiat, 10 Tl. harzsaurem Mangan und 3 Tl. Terpentinöl, Tetralin oder Solventnaphtha. **(D. R. P. 334 761.)**

115. Kobalttrockner.

Über Kobaltresinate und Kobaltlinoleat als Trockenmittel siehe **Kunststoffe 1911, Nr. 13** und **Kunststoffe 1912, 265.**

Über Kobalttrockner berichtet **V. P. Krauss, Chem.-Ztg. 1912, 1221.**

Man kann zwei Klassen von Kobaltsikkativen unterscheiden. Die erste umfaßt das Oxyd, Acetat, Sulfid, Chlorid, Hydroxyd und basisches Kobaltcarbonat, während in die zweite Klasse Gemische einzureihen sind, die aus Resinaten, geschmolzenen und gefällten Sylvinaten (Harzen), Oleaten oder Linoleaten, Oleoresinaten, Tungaten und Resinotungaten und anderen flüssigen Präparaten bestehen, für die die Verbindungen der ersten Klasse als Rohmaterialien dienen. Die Stoffe der zweiten Klasse sind das Produkt der Lackfabrikation und werden in den verschiedenartigsten Mischungen und Kombinationen in flüssiger oder fester Form in den Handel gebracht. **(V. P. Krauß,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 556.)**

Die wenig günstigen Erfahrungen, die zuweilen mit Kobaltsikkativen gemacht werden, haben ihren Grund fast ausschließlich in der Dosierung des Trockenstoffes. Bei Vermeidung jedes Übermaßes wirkt der Kobalttrockner, der übrigens nach **W. Flatt** die Öle nicht verändert, sondern lediglich als Oxydationsanreger dient, ebenso wie Mangan, Blei und andere Schwermetalltrockner. **(Farbenztg. 17, 1273 und 1275.)**

Man stellt die Kobalttrockner ähnlich wie die Bleisikkative in pulverförmiger Form durch Fällen einer Harzseifenlösung mit Kobaltsalzlösungen her und gewinnt in ähnlicher Weise das flüssige und das leinölsaure Leinölresinat. Das dunkelrote bis schwarze, undurchsichtige, geschmolzene Kobaltresinat enthält 2—3½%, das pulverförmig gefällte 5½—6% Kobalt. **(O. Ward, Seifens.-Ztg. 43, 994.)**

Die verschiedenen Kobalttrockner werden aus dem allein wirksamen dreiwertigen Kobalt hergestellt, den man aus den käuflichen zweiwertigen Kobaltsalzen durch Oxydation mit kalter, erwärmter oder ozonisierter Luft oder auch mittels flüssiger oder fester Oxydationsmittel herstellt. Rohes Leinöl braucht nur 1—3% flüssigen Kobalttrockner, gegenüber 5—10% der anderen metallischen Trockenmittel, doch wird diese Ersparnis durch den höheren Preis des Kobalts annähernd wieder aufgehoben. Die Kobalttrockner besitzen aber gegenüber den anderen Trockenmitteln den Vorteil, daß sie den Farbenüberzug nicht schädigen, so daß weiße Farbe auch weniger nachdunkelt, obwohl hier die Verdeckung des gelben Farbstoffes durch die Komplementärfarben des Kobalttrockners einen gewissen Einfluß ausüben dürfte. Jedenfalls haben die Kobalttrockner die, als Resinate in Lackbenzin gelöst, vor allem zu Öllacken benutzt werden, den Blei- und Mangantrocknern gegenüber den Vorzug, geringer verfärbend zu wirken. Leinöl läßt sich mit dem Kobalttrockner fast wasserhell bleichen, ebenso Maisöl, das größere Mengen des Kobaltpräparates braucht, jedoch dafür auch im Gegensatz zu den Leinölanstrichen weißbleibende Überzüge liefert. **(Vgl. W. Flatt, Farbenztg. 1913, 1047.)** In erster Linie jedoch sind die Kobalttrockner imstande, nicht nur dem Leinöl, sondern auch den anderen, billigen, halbtrocknenden Ölen des Handels (Soja-, Fisch-, Mais- und Baumwollsamenöl) das gleiche Trockenvermögen zu verleihen. Man setzt die Salze den auf etwa 166—280° erhitzten Ölen in der Menge von 1—5% zu.

In einem Referat in **Techn. Mitt. f. Mal. 28, 186,** ist jedoch darauf hingewiesen, daß die Kobalttrockner vor allem den schwerwiegenden Nachteil besitzen, von oben nach unten trocknend zu wirken, so daß z. B. ein nur mit $1^1/_2$% Kobaltoleat versetzter Kutschenlack aus Kopal und Leinöl beim Trocknen, besonders im warmen Raum, sofort zu runzeln beginnt. Besonders zeigt sich diese Erscheinung, wenn Lackwaren im Ofen getrocknet werden, und der Verfasser kommt zum Schluß, daß die Kobalttrockner nur für weiße Emaillacke und helle Firnisse brauchbar sind, während für alle Anstriche, die ihrer größeren Dicke wegen von unten nach oben trocknen müssen, die Mangantrocknung bei weitem vorzuziehen sei.

Nach **Techn. Mitt. f. Mal. 28, Nr. 18,** wird neuerdings Kobaltacetat, das man in der Menge von 0,25% dem Leinöl bei 125° zusetzt, als Bleich- und Trockenmittel verwendet. In dieser Form als Acetat soll das Kobalt eine besonders intensive Trockenkraft besitzen und außerdem zugleich die beste bleichende Wirkung auf Öle ausüben.

Zur Herstellung des Kobaltsikkativs erhitzt man nach einem Referat in **Techn. Mitt. f. Mal. 28, 170,** 100 kg wasserhellesHarz auf 130° und trägt ein inniges Gemenge von 10 kg essigsaurem Kobalt oder der entsprechenden, meist 12grädigen wässerigen Lösung des Kobaltacetats mit 200 kg Harz ein. Das zuerst tiefblaue, nach dem Erkalten rosarote Resinat wird zweckmäßig sofort in Benzin (nicht in Terpentinöl) in Lösung gebracht. Zur Herstellung wasserheller Firnisse löst man am einfachsten 0,25% essigsaures Kobalt in Leinöl bei 125° und erhält nach einigen Tagen ein direkt verwendbares klares Öl.

Die Vorzüge des perillaölsauren Kobalts als Trockenmittel zur Herstellung fetter, heller Lacke schildert **M. Bottler** in **Chem. Rev. 1912, 265.** Die perillasauren Salze eignen sich besonders zur Herstellung von schnelltrocknenden Buchdruckfirnissen, denen man sie in der Menge von etwa 1,5% zusetzt, worauf man auf 240° erhitzt. Größere Mengen des Sikkativs verzögern das Trocknen, das sonst in etwa 9 Stunden erfolgt, erheblich.

Nach **Rosenthal, Seifens.-Ztg. 1910, Nr. 45, S. 1255,** liefern Kobaltsikkative mit Perillaöl außerordentlich helle und schnell ohne Flecken- und Streifenbildung trocknende Firnisse.

Die mit Kobaltsikkativen hergestellten, nach 10—14tägigem Stehen fast wasserhellen Firnisse werden besonders zur Anwendung in der Wachstuchfabrikation empfohlen, da sie blei- und manganfrei sind und hart und klebfrei auftrocknen.

116. Mangantrockner.

In **Farbe und Lack 1912, 149,** findet sich eine wertvolle Tabelle von **Benedikt, Ulzer** und **Weger** über die nötigen Mengen von Trockenmitteln, die man dem Leinöl bei bestimmten Temperaturen zusetzen muß, um zu guten, rasch trocknenden Produkten zu gelangen. Die beste Trockenfähigkeit wird beispielsweise erzielt mit 0,5, 0,5—1, 0,1—0,2, 1,5—2% Braunstein bzw. borsaurem Mangan bzw. Manganoxydhydrat bzw. harzsaurem Kobalt bei Temperaturen, die für Braunstein 250° und für die Manganverbindungen 170—220° beträgt, während harzsaures Kobalt und borsaures Mangan in den kalten oder warmen Ölkörper eingetragen werden können. Unter den Metalltrocknern ist das Mangan dem Blei um das Sechsfache überlegen, wobei es bei gleichem Metall gleichgültig ist, ob das Resinat oder das Linoleat des Metalles vorliegt.

Das zur Gewinnung von Resinaten benützte Mangansuperoxyd und besonders sein Hydrat unterscheiden sich durch die 3—5mal stärkere Trockenwirkung von jener des gewöhnlichen Braunsteins, der außerdem als solcher wegen seines Gehaltes an fremden Bestandteilen nicht ohne weiteres zur Gewinnung der Trockenpräparate dienen kann, sondern erst eine umständliche Reinigung erfahren muß. Man geht daher in der Praxis fast ausschließlich von dem Hydrat aus. **(Farbe und Lack 1912, 110.)**

Eine ältere Methode zur Herstellung von Leinöl-Mangansikkativ (Erwärmen mit Manganoxydulhydrat im Luftstrom auf 40—70°) beschreibt **Elsner** in seinen **Chem.-techn. Mitt. 1859/60, S. 105.**

Ein sehr wirksames Trockenmittel ist auch oleinsaures Manganoxydul, das man durch Zersetzung einer aus Leinöl und Ätzlauge gewonnenen Seife mit Mangansulfat oder -chlorid erhält. Die honiggelbe Masse absorbiert aus der Luft sehr schnell den Sauerstoff, bräunt sich in Leinölfirnis, löst sich in ihm in allen Verhältnissen auf und bewirkt sehr schnelles Trocknen der Schicht. Um die Seife aufzubewahren, ist es am zweckmäßigsten, sie mit Leinölfirnis (gleiche Teile) zu mischen und diese Mischung, statt der trockenen Sikkative, dem Leinölfirnis zuzusetzen. **(Pharm. Zentrh. 1864, Nr. 14.)** Vgl. **Dingl. Journ. 170, 79.**

J. Hofmann beschrieb die Bereitung des Leinölfirnisses mittels borsauren Manganoxyduls wie folgt: 16 g trockenes borsaures Manganoxydul durch kalte Fällung der Lösung eines Manganoxydulsalzes und einer Boraxlösung erhalten, werden mit wenig altem Leinöl angerieben, worauf man nach und nach 3 l recht altes Leinöl hinzusetzt. Das Gemenge wird in einem zinnernen Kessel 2—3 Tage im Wasserbade unter öfterem Umrühren erwärmt und dann in einen Krug gefüllt. Der fertige Firnis hat eine grünlich-gelbe Farbe; ein Anstrich von Zinkweiß mit diesem Firnis trocknet schon nach 24 Stunden vollständig. Höher als 100° zu erhitzen hat keinen Zweck, ebensowenig die Verwendung von oxydhaltigem, braunem, borsaurem Manganoxydul (durch heiße Fällung erhalten) oder von Braunsteinpulver selbst. **(Dingl. Journ. 145, 450.)**

Nach **H. Brand, Farbe und Lack 1912, 48,** stellt man das Manganborat, das in der Menge von 2—3 Tl. mit 10 Tl. Leinöl vermengt, geeignet ist, als wirksames Trockenmittel für 990 Tl.

Leinöl zu dienen, zweckmäßig in der Weise her, daß man krystallwasserhaltiges Mangansulfat in sehr wenig Wasser löst (80% des Salzgewichtes) und diese Lösung mit einer konzentrierten wässerigen Boraxlösung vereinigt. Nach völliger Umsetzung (über die Prüfungsmethode, ob dieser Punkt erreicht ist, siehe die Originalarbeit) filtriert man den Niederschlag, wäscht ihn aus, trocknet und verwahrt das weiße, staubfeine Pulver in dichtschließenden Flaschen.

Nach **D. R. P. 88 616** empfiehlt es sich, als Trockenmittel bei Herstellung von Firnissen, Sikkativen und fetten Lacken eine Lösung von Manganborat in Glycerin zu verwenden. Man erhitzt 200 kg rohes Leinöl auf etwa 210°, läßt, wenn das Öl hellgelb geworden ist, auf 150° abkühlen, fügt unter starkem Rühren 1 kg borsaures Mangan, gelöst in 2 kg Glycerin, hinzu, ebenso zur Bindung des Wassers 3 kg entwässertes Zinkvitriol und läßt nach Beendigung der recht heftigen Oxydationswirkung den fertigen Leinölfirnis erkalten. Zur Herstellung eines klaren Lackes von weißweinartiger Farbe und unerreichter Trockenkraft (trotz der Verwendung von rohem Leinöl trocknet der Firnis, auf Glas gestrichen, in etwa 12 Minuten) kocht man 4 kg rohes Leinöl, 20 kg Singapore-Dammar, 5 kg helles Harz, 2 kg reinen Kalk und 75 kg Terpentin und verrührt nach Entfernung des Kessels vom Feuer in die Masse eine Lösung von 1 kg borsaurem Mangan in 2 kg Glycerin.

Zur Herstellung eines beständigen, als Sikkativ sehr verwendbaren borsauren Manganoxyduls fällt man im Sinne der Gleichung

$$MnCl_2 + Na_2B_4O_7 = MnB_4O_7 + 2\,NaCl$$

Manganchlorid mit der Verbindung $4\,Na_2O \cdot 2\,B_2O_3$, die man durch Zusatz von soviel Natron zum Borax erhält, als schon ursprünglich in ihm enthalten ist. Der erhaltene Niederschlag wird schnell abgeschleudert, zweimal mit wenig Wasser gewaschen und nach der Bestimmung der in Lösung gegangenen Borsäure und Manganverbindung unter Zusatz von wenig Wasser mit der berechneten Menge freier Borsäure vermengt. Die getrocknete Masse entspricht dann der Zusammensetzung $MnOB_4O_6$, enthält 3 oder 5 Mol. Wasser und wird in dieser Form in den Handel gebracht. **(H. Endemann und J. W. Paisley, Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 175.)**

Manganborat wird nicht mit Zinkweiß verfälscht, sondern mit Gips, der viel billiger ist. Das borsaure Manganoxydul wurde erstmalig von **Barruel** und **Jean** (vgl. **Dingl. Journ. 128, 374)** als Sikkativ verwendet. **Schubert** stellte dann fest, daß 1,5‰ des Trockenkörpers genügen, um die Trocknung des Leinölanstriches innerhalb 24 Stunden zu bewirken, völlige Eisenfreiheit des Präparates vorausgesetzt. **(Dingl. Journ. 132, 77.)**

Gefälltes Manganresinat ist, wenn es nur zu 5% der Farbe zugesetzt wird, ebenso wie Manganlinoleat und Manganborat ein sehr guter Trockner, der in 8 Stunden dasselbe bewirkt. wie die mit Bleiacetat versetzten Farben in 20 Stunden. Dabei dürfen jedoch, um die Farbschicht dauerhaft zu erhalten und sie auch nach mehrmonatlicher Verwendung an freier Luft rissefrei zu bewahren, gewöhnliche Harze in erheblicher Menge nicht vorhanden sein. Außer den Metallen, die in höheren Oxydationsstufen auftreten, wirken übrigens auch organische Peroxyde als ausgezeichnete Trockenmittel, vermutlich aus katalytischen Gründen. **(T. A. Davidson, Ref. in Angew. Chem. 1909, 309.)**

Über Herstellung rasch trocknender Öle mit einem Gemisch von aus einem Bleisalz durch Zinkfällung erhaltenen fein zerteilten Blei und salpetersaurem Mangan und folgendes Schütteln des abgehobenen Öles mit Bleioxyd siehe **Jahr.-Ber. 1886, 998.**

Nach **Meister, Farbenztg. 17, 1654,** erhält man einen gut trocknenden Firnis aus Perillaöl durch Zusatz von 3% geschmolzenem, harzsaurem Bleimangan zu dem etwa 150° heißen Öl.

117. Andere Trockenstoffe und -verfahren. Trockenprozeßverzögerung.

Zum Verdicken trocknender Öle versetzt man z. B. Sonnenblumen- oder noch besser Baumwollsamenöl nach **D. R. P. 72 389** mit etwa 20—30% oder mehr einer Tonerdeseife, die die Fähigkeit hat, Kohlensäure zu absorbieren, und behandelt das so eingedickte Öl evtl. auf dem Wasserbade mit dem zu behandelnden trocknenden Öl. Die erkaltete Mischung, die etwa 5—7% des eingedickten Öles enthält, soll sich bedeutend besser als Farbstoffträger eignen, als das nicht behandelte Öl.

Zur Gewinnung von Sikkativen erhitzt man Naphthensäuren von bestimmter Verseifungszahl mit der berechneten Aluminiumoxydmenge auf 240°, treibt die unverseiften Anteile mit überhitztem Wasserdampf von 350° ab und verwendet den harzartigen Rückstand in Terpentinöl oder Benzol gelöst als Sikkativ. Arbeitet man durch Verseifung mittels Alkalilauge bis zu einer 10proz. Seifenlösung, kocht diese bis zur Klärung, fällt mit Chromsalz, kocht den Niederschlag mit Wasser aus und schmilzt schließlich das trockene Produkt bei 240—250° ein, so erhält man wesentlich reinere Sikkative oder harzartige Körper. Nach dem Zusatzpatent erhitzt man, um derart Trockenmittel oder Ersatzprodukte für oxydiertes Leinöl zu erhalten, das Aluminium- oder Chromnaphthenat mit Magnesia, Kalkhydrat oder Zinkoxyd auf 200°. **(D. R. P. 327 374 bis 327 375.)**

Nach **D. R. P. 106 031** wird ein Sikkativ erhalten durch Ausfällung einer Lösung von 70 Tl. saurem, phosphorsaurem Kalk und 20 Tl. phosphorsaurer Magnesia mit Soda. Der feine Niederschlag von phosphorsaurer Kalkmagnesia bildet nach dem Trocknen bei mäßiger Tempe-

ratur ein helles, hygroskopisches Pulver, dessen hervorragende trocknende Eigenschaften durch Zusatz von etwa 10 % reinem, borsaurem Manganoxydul noch verbessert werden.

Nach **J. F. Sacher, Farbenztg. 1912, 1825,** ist vorsichtig entwässerter Gips ein dem Zinkweiß als Öltrockner bedeutend überlegener Körper. Dabei ist jedoch der Gips den eigentlichen Trockenmitteln nicht zuzuzählen, da er die Trockenwirkung erst in so großen Mengen zeigt, daß Deckkraft und Haltbarkeit der Überzüge leiden. Immerhin übt er in Form des vorsichtig entwässerten Calciumsulfates bedeutende Trockenwirkung aus und wird in diesem Sinne auch den Leinöl-Bleiweißkitten zwecks ihrer rascheren Erhärtung zugesetzt. Normaler und geglühter Gips beeinflussen den Trockenprozeß kaum, Handelsgips steht in dieser Hinsicht zwischen dem Anhydrit und dem Dihydrat.

Nach **Meister, Farbenztg. 1912, 2378,** bewirkt jedoch Gips, der in technischen Manganboraten und Sikkativpulvern stets in größerer Menge enthalten ist, bei Anwesenheit von Wasser ein bloß mechanisches Erhärten des Anstriches, das mit einer Trockenwirkung verwechselt werden kann.

Nach Untersuchungen von **F. Ulzer** und **E. Deisenhammer, Chem.-Ztg. Rep. 1911, 532,** ist von allen seltenen Erden nur das Cer als Trockenmittel für trocknende Öle geeignet. Seine Trockenwirkung erreicht annähernd die des Bleies.

Zur Herstellung von schnelltrocknendem Firnis versetzt man 270—280° heißes Leinöl 0,5-grammweise unter beständigem Umrühren mit Ammoniumnitrat, wobei Sorge getragen werden muß, daß die Temperatur nicht über 300° steigt. Allmählich färbt sich das Öl dunkler und nimmt einen eigentümlichen Geruch an. **(A. P. Lidow, Seifens.-Ztg. 1906, 885.)**

Will man den Ölfarben, die zum Druck oder Anstrich bestimmt sind, schnell (in 15—30 Minuten) trocknend machen, so mischt man ihnen das gleiche Gewicht der Farbe einer Lösung von 12 Tl. Schellack und 4 Tl. Borax in 100 Tl. Wasser bei. Je nachdem die Farben hell oder dunkel sind, wendet man gebleichten oder ungebleichten Schellack an. Um das Trocknen beim Drucken nicht gar zu sehr zu beschleunigen, setzt man noch etwas Leinölfirnis zu. Bei Anstrichfarben genügt ein Zusatz von Terpentinöl. Da die Mischung von Ölfarben und Schellacklösung leicht hart und unbrauchbar wird, darf man nicht mehr Farbe herstellen, als gerade gebraucht wird, und muß alles recht gut und gleichmäßig mischen. **(Dingl. Journ. 207, 343.)** Das Trockenpräparat selbst hält sich als homogene Flüssigkeit in verschlossenen Flaschen lange Zeit. **(Dingl. Journ. 178, 460.)**

Einen besonders viscosen Firnis erhält man nach **F. P. 462 409** durch Lösen eines verkochten Gemenges von Pflanzenöl, Schellack und einem Metalloxyd in einem Lacklösungsmittel.

Die Herstellung des sog. chinesischen Trockenöles (durch Erhitzen von Leinöl mit 20% holzessigsaurem Blei, 20% Mennige und 1% borsaurem Mangan unter Durchleiten eines 10% Wasserdampf enthaltenden 122° warmen Luftstromes) ist in **D. R. P. 2175** beschrieben. Das Öl wird nach dieser etwa 6 Stunden währenden Behandlung mit 4% Chloroform versetzt worauf man Luft einleitet und die oxydierte, dicke, zähe Masse nach 8—10 Stunden mit derselben Menge amerikanischen Terpentinöles vermischt, das man vorher kurze Zeit auf 300° erwärmt und nach dem Abkühlen mit 10% absolutem Alkohol vermischt hat. Ein sehr geringer Zusatz dieses Trockenöles genügt, um Leinöl oder Ölfarben, allerdings erst nach 18—24 Stunden, zu trocknen.

Nach **D. R. P. 72 706** wird ein nicht nachklebender Leinölfirnis in der Weise hergestellt, daß man ein Gemenge von Firnis und Sikkativ durch 24stündige Behandlung mit etwa ein Zehntel seines Volumens Äther in verschließbaren Gefäßen behandelt, wodurch die klebrigen Substanzen ausgefällt werden, so daß man die obenstehende Firnislösung vom Niederschlag abgießen kann. Nach Verdunstung des Äthers hinterbleibt dann das direkt verwendbare Produkt.

Zur Herstellung von Firnis löst man Linoxyn bei gewöhnlicher Temperatur in Fuselöl (Amylalkohol) oder Amylacetat, erhält so aus der stark gequollenen, schließlich sich verflüssigenden Masse eine klare durchsichtige sehr lange Zeit haltbare Lösung und vermeidet den sonst üblichen Erhitzungsprozeß mit anderen Lösungsmitteln, der die Dunkelfärbung des Firnisses nach sich zieht. **(D. R. P. 283 335.)**

Zur schnellen Bereitung von Linoleumfirnis (in 2—3 Tagen), der gleichmäßiger ist als jener den man nach dem Scrim- oder Waltonverfahren gewinnt, vermischt man die nach irgendeinem Verfahren schnell oxydierten und in eine feste Masse verwandelten Öle, besonders Leinöl, mit rohem Öl. **(D. R. P. 229 424.)**

Nach **D. R. P. 239 289** wird die Oxydation und daher Veränderung der Öle, Fette und flüchtigen Lacke verhindert, ihre Trockenbarkeit verlangsamt und die Streichfähigkeit erhöht, wenn man ihnen neutrale oder basische, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige aromatische Stickstoffverbindungen zusetzt (Pyridin, Anilin, Dimethylanilin usw.). So wirkt z. B. ein Zusatz von 3% Chinolin zu einer öligen oder harzigen Anstrichfarbe in der Weise verbessernd, daß der Überzug homogen und spiegelblank eintrocknet und jahrelang im gleichen Zustande erhalten bleibt. Nach dem Zusatzpatent ersetzt man die Basen ganz oder teilweise durch Alkaloide für sich oder in passenden Lösungen oder in Gemengen und vermag auch mit ihnen die Streichfähigkeit und Trockengeschwindigkeit der Lacke in dem gewünschten Sinne zu beeinflussen. **(D. R. P. 249 955.)**

Firnisersatzprodukte.

118. Pflanzenöle.

Über Leinölersatzmittel berichtet in einer zusammenfassenden Arbeit **A. v. Unruh** in **Kunststoffe 1918, 1;** ferner **Andés** in **Chem. Rev. (Umschau) 1911, 4.**

Nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1911, 424** kommen als Ersatzprodukte für Leinöl vor allem in Betracht: Mais- und chinesisches Holzöl, Fisch- und Sojaöl, denen sich nach **Andés** noch eine größere Zahl anderer pflanzlicher Öle anschließen, die sich, wie z. B. das Sonnenblumenöl und das Lobositzöl, durch besonders kurze Trockenzeiten auszeichnen. Doch kommt **L. E. Andés** in einer Arbeit über Leinöl und Leinölersatzmittel, **Chem. Rev. 1911, 4** zu dem Schluß, daß kein Leinölersatzmittel imstande ist, das Leinöl in der Lackfabrikation zu ersetzen; immerhin sind diese Produkte zum Teil wertvolle Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Anstrichmassen. Vgl. **Brus, Farbe und Lack 1912, 394.**

Über das dem Leinöl an Trockenkraft erheblich überlegene, goldgelbe, im Geruch und Geschmack dem Leinöl ähnliche Plukenetiaöl, das man aus der in Kamerun wachsenden Liane Plukenetia conophora durch Extraktion mit Teerchlorkohlenstoff oder Äther in der Menge von mehr als 50% (bezogen auf das Lianengewicht) gewinnen kann, siehe **P. Mühle** und **A. H. Hämmelmann, Farbenztg. 18, 2175.**

Nach einer Mitteilung von **Eibner** ist das Fichtensamenöl in der Anstrichtechnik gleich dem Leinöl zu verwenden und übertrifft es sogar in der geringeren Viscosität, dem geringeren Absetzen von Schleimstoffen und durch die Möglichkeit das glänzende oder matte Auftrocknen durch einfache Mittel zu beschleunigen. **(Farbenztg. 1918, 655.)**

Zu den neuerdings in Aufnahme gekommenen Lackmaterialien zählt auch das Tallöl **(Bd. II [113])**, das als kolophoniumartiges Abfallprodukt der Cellulosefabrikation erhalten wird und gewisse Ähnlichkeit mit trocknenden Ölen zeigt. **(H. Wolff, Farbenztg. 24, 658.)**

Zur Überführung von Ricinusöl und anderen nichtstrocknenden Öle in trocknende soll nach **Zingler, Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 223,** ein Zusatz von 5—10% Tetrachlorkohlenstoff oder von 2,5—5% Anthracen genügen.

Unter den von **J. Petrow** bezüglich ihrer Verwendungsfähigkeit zur Firnisbildung genau untersuchten Ölen des Mohns, Hanfes und der Sonnenblumensamen ist nur das Hanföl praktisch verwendbar, die beiden anderen kommen als Firnisersatz nicht in Betracht. **(Seifens.-Ztg. 1906, 921, 972, 992 u. 1073.)**

Es sei erwähnt, daß Maisöl zur Herstellung von Bleiweißölfarben absolut ungeeignet ist. Dagegen eignet sich dieses Öl sehr gut zum Anrühren von Ölfarben, die, wenn sie 30—40% Maisöl enthalten, lange Zeit weich bleiben und daher namentlich für Exportlieferungen in Betracht kommen. Über die Vorzüge anderer Leinölersatzmittel, besonders des Fischöles und des Hanföles, siehe **E. Stock, Farbe und Lack 1912, 219.**

Über Oxydation und Polymerisation des Sojabohnenöles, das sich erst nach zehntägigem Erhitzen auf 300° zu rotbraunen Fäden ziehen läßt, siehe **N. J. A. Taverne, Zeitschr. f. angew. Chem. 28, I, 249.**

Nach **M. Toch (Farbenzeitung 17, 2174)** führt man Sojabohnenöl dadurch in ein dem Leinöl gleichwertiges Produkt über, daß man es mit Sauerstoff oder Wasserstoff behandelt.

Trotzdem das Sojabohnenöl wesentlich mehr Sauerstoff aufnimmt, als Leinöl, trocknet es dennoch nicht und auch wenn man es mehrere Stunden auf über 300° erhitzt, wird es nicht dick, sondern entwickelt stark riechende Zersetzungsdämpfe. Es ist daher für sich allein nicht zur Herstellung von Ölfarben verwendbar wohl aber im Gemisch mit der gleichen Menge Leinöl. **(B. de Viviés.)**

Unter den verschiedenen Sojasorten geben die schwarzen Arten (Pingen) die ölreichsten Samen und ein Öl von wesentlich stärkerer Trockenkraft als die weißen Sojabohnensorten. Der Anbau der schwarzen Soja ist darum in erster Linie zu empfehlen, wenn auch das 1000-Korngewicht bedeutend niedriger ist als jenes der hellen Sojaarten. **(Cl. Grimme, Chem.-Ztg. 44, 149.)**

Das aus getrockneten Traubenkernen in der Menge von 14—15% gewinnbare, blasse, goldgelbe, nußartig schmeckende Traubenkernöl enthält in 94,4% unlöslichen Fettsäuren 8,4% feste und 84,7% flüssige Stoffe. Die festen bestehen aus 7,5% Palmitinsäure und 0,9% Stearinsäure, die flüssigen aus 51,7% Linoleinsäure und 33% Ölsäure. Das Traubenkernöl eignet sich, wenn es auch den Sauerstoff langsamer und in geringerer Menge aufnimmt, als Leinöl, als dessen Ersatz in der Firnisfabrikation. In Californien könnten jährlich etwa 350—460 t Traubenkernöl gewonnen werden und auch in Deutschland erzeugte man während des Krieges nicht unerhebliche Mengen des Öles. **(F. Rabak, Seifens.-Ztg. 41, 898.)** — Vgl. **[307].**

119. Gemischte Leinölfirnisse. Fettölbehandlung.

Über gemischte Firnisse, die man erhält, wenn man die rohen Öle, z. B. Sojabohnen-, Sonnenblumen- und Leinöl, vermischt und dann verkocht, siehe **Farbe und Lack 1912, 238 u. 254.** Bei Verwendung dieser Farbenbindemittel ergeben sich wegen der verschiedenen Trockenfähig-

keit der verwendeten Öle häufig Übelstände, die nur durch Wahl passender Mengenverhältnisse zwischen den Ölen untereinander und den Trockenmitteln behoben werden können, um so mehr, als auch Lösungserscheinungen, z. B. die Löslichkeit des gebildeten Linoxyns, in den Firnissen verschieden groß ist. Häufig ist es jedoch angebracht, Firnisse zu mischen, besonders wenn man einem nicht trocknenden Öl (Fischöl) trocknende Eigenschaften verleihen will. Es empfiehlt sich jedoch in diesem Falle, nach **Farbe und Lack 1912, 254** das Fischöl zuerst für sich allein mit dem nötigen metallischen Trockenmittel zu versieden und dann das warme Leinöl so langsam zufließen zu lassen, daß keine Temperaturerniedrigung eintritt. Nach einigem Kochen fügt man noch etwa 5—10% Harzester zu und erhält so einen sehr gut trocknenden Firnis, der, besonders bei nicht zu geringem Leinölzusatz, auch für Innenanstriche brauchbar ist.

Die durch einen höheren Zusatz von Verschnittöl bedingte Veränderung des Trockenvermögens von Leinölfirnis läßt sich durch eine Zugabe von Tonerdesilicat mehr oder weniger ausgleichen. **(Farbenztg. 16, 1405.)**

Gut trocknender Leinölfirnis wird durch Zusatz von bis zu 25% rohem Leinöl in seinen Trockeneigenschaften nicht wesentlich verändert. **Andés** benutzte diese Tatsache, um aus nicht oder nur schwach trocknenden, teils teueren, teils billigeren Ölen Anstrich- oder Kittöle herzustellen, deren Eigenschaftsunterschiede gegenüber dem Leinölfirnis durch beigemischte Körperfarben (auch von Tonerdesilicat) zum größten Teil ausgeglichen werden kann. **(Farbenztg. 1917, 388.)**

Ein Präparat, das sich als Ersatzmittel für gekochtes Leinöl eignet, wird nach **E. P. 1980/1911** hergestellt aus chinesischem Holzöl, gekochtem Sojaöl, einem nichttrocknenden Öl (Fisch- oder Rapsöl) mit oder ohne Zusatz von Tragant oder Leim in wässeriger Lösung; zur Härtung setzt man Bleiwolframat oder einen anderen Trockner zu.

Nach Mitteilung von **M. Toch,** Ref. in **Seifens.-Ztg. 1913, 268,** soll sich ein Gemenge von 50% Leinöl und 50% Sojaöl oder eine Mischung von 25% Holzöl und 75% Sojaöl genau so wie Leinöl verhalten, und ferner soll kaltgepreßtes Sojaöl, auf 280° erhitzt und während 5—7 Stunden mit trockener Luft geblasen, sich ebenso eindicken lassen wie Leinöl und in $3^1/_2$ Tagen vollständig eintrocknen. (S. dagegen oben.) Das Sojaöl hat außerdem dem Leinöl gegenüber den Vorteil, daß es stärker gebleicht wird als das letztere, wenn man es während einiger Minuten auf 280° erhitzt. Vgl. **E. Stock, Farbe und Lack 1912, 242.**

Sojabohnenöl eignet sich als Zusatz zu dem häufig für gewisse Zwecke zu rasch trocknenden Leinöl und bewirkt, wie übrigens auch andere vegetabilische Öle, daß die lästige Hautbildung und das vorzeitige Zähewerden und Eindicken der Lackschicht verhindert wird. Diese Zusätze dienen daher manchmal zur Verbesserung von Handelsprodukten und können nicht als Verfälschung aufgefaßt werden, solange sich die Menge der Zusätze in zulässigen Grenzen bewegt. **(G. Zerr, Farbenztg. 19, 2342.)**

Ebenso kann man Leinölfirnis durch Zusatz von höchstens 20—25% Bohnenöl- oder Japantranfirnis strecken oder auch Erdöl-Resinat-Vaselinölgemenge, diese aber nur bis zu 10%, dem Leinölfirnis zusetzen. Alkalische Harzlösungen sind als Ersatzmittel völlig unbrauchbar. **(F. Daum, Seifens.-Ztg. 39, 9.)**

Oder man kocht nach **Seifens.-Ztg. 1911, 374** Heringsöl, Tran, Sojabohnenöl oder Maisöl mit einer Lösung von 5% leinölsaurem Mangan in der gleichen Gewichtsmenge Benzol. Während des Kochens wird vorteilhaft Luft eingeleitet.

Auch das Traubenkernöl, das besonders in Mischung mit Holzöl für Fußbodenfarben sehr geeignet ist, läßt sich leicht polymerisieren und liefert beim Erhitzen schneller als Leinöl ein linoxynartiges Produkt. **(E. Klinger, Farbenztg. 26, 6.)**

Zur Überführung von Palmöl in Firnis mischt man das Öl nach **D. R. P. 36 368** mit Paraffinöl, in dem 5% Ozokerit gelöst sind, und treibt in das erhitzte Gemenge einen Luftstrom, der für je 100 kg Öl 0,5 kg Wasserstoffsuperoxyd und 1,2 kg Chlorzinklösung in feinverteiltem Zustande mitführt.

Nach **D. R. P. 29 961** behandelt man fette Öle zur Herstellung von Firnis mit verschiedenen Gasen oder Gasgemischen, z. B. Chlor mit Wasserdampf, schwefliger Säure mit Luft oder Sauerstoff oder Untersalpetersäure, Stickoxydul mit Luft oder Sauerstoff usw., die man vorher der Einwirkung elektrischer Entladungen ausgesetzt hat. Der bei dieser Behandlung freiwerdende Sauerstoff soll dann oxydierend auf die Fettsäureverbindungen wirken. Vgl. **Dingl. Journ. 255, 474.**

Zur Umwandlung fetter Öle, Trane oder Harze in feste Körper von niedriger Jodzahl als das Ausgangsmaterial sie hatte, erwärmt man das verflüssigte Material, gegebenenfalls unter Zusatz von organischen oder anorganischen Füllstoffen, mit Aluminiumchlorid. Die erhaltenen Produkte gleichen jenen, die man mittels Sauerstoffes oder mit Hilfe von Sikkativen erhält, und dienen zur Herstellung von Lacken und Firnissen. **(D. R. P. 150 882.)** — Vgl. **[375].**

120. Holzölfirnisse allgemein.

Deutschl. Holzöl $^1/_2$ 1914 E.: 21 359; A.: (mit and.): 5863 dz.

Das vom Ölfirnisbaum (jap. Aburagiri) stammende Holz- oder Tunköl zeichnet sich durch besonders schnelle Trockenfähigkeit aus und würde als bester Leinölersatz dienen können, wenn manche Arten (Hankowöl zum Unterschied von Kantonöl) beim Erhitzen nicht gelatinieren

und zu einer, in allen Lacklösungsmitteln unlöslichen gummiartigen Masse erstarren würden. Ein weiterer, allen Holzölen gemeinsamer Nachteil, ist ihr durchdringender, nicht entfernbarer Geruch.

Das Holzöl nimmt beim Trocknen rund 14%, also nur etwa 3% weniger Sauerstoff auf, wie das Leinöl, und ähnlich verhalten sich auch die Holzdicköle und Firnisse. Bei der Warmtrocknung ist die Gewichtszunahme des Holzöles geringer, jedenfalls aber nicht höher als bei ebenso behandeltem Leinöl. Holzöl zeigt das eigentümliche Verhalten, daß es zum Unterschied vom Leinöl auch nach dem Trockenwerden noch bedeutend an Gewicht zunimmt, womit im Zusammenhang steht, daß die bei aufgestrichenem Holzöl schneller als bei Leinölüberzügen entstehende feste Haut erst nach 125—145 Stunden das Gewichtsmaximum erreicht hat, während die normale Trockenzeit des rohen Leinöles 80—120 Stunden beträgt. **(Meister, Chem. Rev. 1910, 150** und **1911, 2.)**

Das Festwerden des Holzöles, das 2—3% gesättigte Fettsäuren und nur etwa 10% Ölsäure enthält, beruht zum Teil auf der unter dem Einflusse des Lichtes schon bei gewöhnlicher Temperatur eintretenden molekularen Umlagerung, die zu einem krystallinischen, in Fettlösungsmitteln noch vollkommen löslichen Körper vom Schmelzpunkt 32° führt, oder zum Teil auf einem Polymerisationsprozeß, der dem Dickkochen des Leinöles entsprechend, Temperaturen über 150° erfordert und einen amorphen, unschmelzbaren und in Fettlösungsmitteln unlöslichen Körper ergibt. Beide Vorgänge vollziehen sich auch unter Luftabschluß. Das Holzöl trocknet zwar ebenso wie alle anderen Öle von außen nach innen aber rascher an und langsamer durch als Leinöl. In **Farbenztg. 17, 2530, 2583, 2635** u. **2689** berichtet **W. Fahrion** über die Unterscheidung der in Petroläther löslichen polymerisierten und unlöslichen oxydierten Öle und weist auf Methoden hin, die es gestatten, die Trockenkraft eines Öles durch seine Verteilung in Baumwollgarn zu bestimmen. Vgl. **W. Obst** in **Techn. Mitt. f. Mal. 28, 133** u. **149.**

Nach **H. Wolff** ist jedoch der Gelatinierungsprozeß des Holzöles kein einheitlicher, sondern ein kompliziert chemischer Vorgang, der zu verschiedenartigen, durch ihre Löslichkeit in Holzöl oder Leinöl ausgezeichneten Reaktionsprodukten führt. Die Lösung in Holz- bzw. Leinöl ist jedenfalls das kennzeichnende Merkmal der Umwandlung, da das bekannte gelatinöse Umwandlungsprodukt in Holzöl wenig, in Leinöl jedoch in größerer Menge löslich ist, woraus sich die Tatsache erklärt, daß man mit Holzöl am besten bei Gegenwart eines Leinölüberschusses arbeitet. **(Farbenztg. 18, 1171.)**

Für das Gelatinieren des Holzöles ist die Gegenwart von Luft nicht erforderlich, wenn sie das Festwerden des Öles auch begünstigt. Dieses Erstarren des sonst so wichtigen Produktes beruht auf einer Polymerisation des Eläomargarinsäureglycerins, und es sind demnach auch alle Verfahren, die diese Polymerisation nicht zu verhindern vermögen, wertlos. In einfacher Weise kann man das Festwerden des Holzöles verhindern, wenn man das Rohprodukt kurze Zeit auf 350° erhitzt und so ein regelrecht polymerisiertes Öl darstellt, das auch bei längerem Erhitzen auf die Temperatur, bei der es sonst fest würde, also z. B. bei 30stündigem Erhitzen auf 150° oder 10 Minuten langem Erhitzen auf 280°, nicht erstarrt. **(E. E. Ware** und **C. L. Schumann,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 586.)**

Der Einfluß, den Temperatur und Dauer der Erhitzung auf die Polymerisation des Holzöles ausüben, ist aus einer Tabelle ersichtlich, die **W. Schlick** in **Farbenztg. 25, 2025** veröffentlicht hat. Der Vorgang der Holzölpolymerisation verläuft vollkommen analog, jedoch intensiver wie beim Leinöl, und zwar am besten bei einer Temperatur von 190°. Es wird empfohlen, die Verkochung des Holzöles ohne Zusatz in großen Kesseln vorzunehmen und das heiße Öl zur Beseitigung der Koagulationsgefahr beim Lagern und zur Beendigung des Polymerisationsvorganges mit kaltem Lein-Dicköl abzukühlen.

Kolophonium und ähnliche Harze, auch Schwefel oder Chlorschwefel, verhindern, Leinöl oder fette Öle verzögern die Gerinnung des Holzöles, und zwar nach **R. Bürstenbinder** auf rein mechanische und nicht chemische Weise, da der Chemismus des Holzöltrockenprozesses derselbe ist wie beim Leinöl. **(Farbenztg. 1917, 243.)**

Nach **Krumbhaar** bleibt jedoch die Lacktechnik nach wie vor auf die alten Methoden der Erhitzung des Holzöles mit größeren Mengen Harz und Leinöl angewiesen, da keines der bisher bekannt gewordenen Verfahren dem Holzöl die unliebsame Eigenschaft des Gelatinierens zu nehmen vermag. Auch für sich allein über 200° erhitzt, erstarrt es zu jener gummiartigen Masse und nur die Beimengung größerer Mengen von Harz- oder Leinöl erhält es in der für die Lacktechnik erwünschten Form. **(Farbenztg. 20, 877.)**

Seit es gelungen ist, das Gelatinieren des Holzöles beim Erhitzen unter Luftzutritt unter gewissen Bedingungen zu verhindern, dürfte es berufen sein, in Zukunft eine größere Rolle als Leinölersatzmittel zu spielen. Wenn man matte Lackschichten erzielen will, empfiehlt es sich jedoch nicht, das Holzöl z. B. nach **D. R. P. 211 405** unter ständigem Rühren kurze Zeit über die Polymerisationstemperatur zu erhitzen, da das bei diesen Hitzegraden entstehende anhydridartige oder polymere Produkt faltig auftrocknet und eisblumenartige Oberflächen liefert. **(Lack- u. Farb.-Ind. 1906, 86.)**

121. Einzelverfahren zur Herstellung von Holzölprodukten.

Angaben aus der Praxis über das Kochen und Trocknen des Holzöles bringt **W. Schlick** in **Farbenztg. 1920, 2025.**

Über die Erfahrungen bei der Verarbeitung von Holzöl zu Lacken siehe **Farbenztg. 1913, 1117.**

Nach **D. R. P. 114 400** kann Holzöl durch Erhitzen mit gleichen Teilen Mohn- oder Nußöl auf über 300° in eine, in den üblichen Lacklösungsmitteln lösliche Substanz übergeführt werden, die gewöhnlichen Öllacken zugesetzt wird, um besonders glänzende Lackoberflächen zu erhalten.

Vgl. die Herstellung eines Ersatzes für gekochtes Leinöl aus Holzöl, Sojabohnenöl, einem nichttrocknenden Öl, z. B. Rüböl, mit oder ohne Zusatz von Tragant oder Leim in wässeriger Lösung nach **E. P. 1980/1911.**

Um fette Öle beim Erhitzen auf hohe Temperaturen zu verhindern, gelatinöse Masse zu bilden oder Stoffe abzuscheiden, setzt man ihnen nach **D. R. P. 161 941** kleine Mengen ($^1/_8$—$^1/_2$%) von Alkalien, kohlensauren Alkalien oder Kalk zu.

Nach **Farbe und Lack 1913, 99** erhitzt man Holzöl zur Gewinnung eines hellen, für Lacke besonders geeigneten Produktes während etwa 1 Stunde mit 5% Aluminium-Magnesium-Hydrosilicat (Fullererde) auf 120°.

Nach **D. R. P. 219 715** läßt sich das Gelatinieren von Holzöl bei höherer Temperatur verhindern, wenn man ihm in einem emaillierten Kessel bei 80—90° für je 1000 kg 1—2 kg Zinkstaub zusetzt, gut verrührt, die Temperatur etwas steigert und nach dem Erkalten filtriert. Dieses Produkt wird auch bei 240° noch nicht fest, trocknet an der Luft sehr langsam und erlangt durch Zusatz auch sehr geringer Mengen von Trockenmitteln eine größere Trockenkraft als Leinöl unter denselben Bedingungen.

Um das Gerinnen des Holzöles beim Erhitzen zu verhüten und dadurch seine Verwendbarkeit in der Lack-, Firnis- und Linoleumindustrie zu steigern, erhitzt man 100 kg Holzöl nach **D. R. P. 261 403** mit 20—50 g Schwefel oder Selen, Sulfiden, Seleniden, die man vorher mit etwas Öl angerieben hat, auf 250—300° und erhält nach Aufhören der Schaumbildung (in etwa $^1/_2$ Stunde) ein goldgelbes, honigartiges, anscheinend polymerisiertes Produkt.

Zur Verhinderung der Holzölgerinnung beim Erhitzen setzt man dem Holzöl Halogene oder halogenabgebende Substanzen zu. Man erhitzt z. B. 100 kg Holzöl mit einer Lösung von 0,5 kg Brom und 2 kg Tetrachlorkohlenstoff auf 240° und kann das Gemisch dann stundenlang erhitzen ohne befürchten zu müssen, daß das Holzöl gelatiniert. **(D. R. P. 274 971.)**

Ein für die Lack- und Farbenindustrie verwendbarer Leinölersatz wird durch Erhitzen von chinesischem Holzöl mit aromatischen Aminen in Gegenwart von Kondensationsmitteln hergestellt. **(D. R. P. 246 443.)**

Zur Erzeugung rasch trocknender Überzugs- und Imprägnierungsmassen erhitzt man Öle und Fette evtl. in Gegenwart von Trocken- und Verdünnungsmitteln (Benzol, Toluol, Xylol oder Terpentinöl) mit Phenol, evtl. unter Druck, den man nach Abstellung der Heizung aufhebt und die Dämpfe entweichen läßt, um die vom Phenol bewirkte Rotfärbung der Masse herabzumindern. Zur Herabsetzung der Entflammbarkeit des Produktes wird dem Produkt noch gebundener Stickstoff zugeführt. Man erhitzt also z. B. zur Bereitung von Isolierungsmassen 90 Tl. chinesisches Holzöl und 30 Tl. Rohphenol (bzw. für Imprägnierungen 190 Tl. Rohphenol) und 5 Tl. Ricinusöl unter Druck auf etwa 300° bis die Masse Honigkonsistenz besitzt, und hebt dann wie erwähnt den Druck auf. Man erhält so stark trocknende Produkte, die in dünner Schicht elastische, glänzende, unschmelzbare, wasser- und gasdichte, gegen Säuren und Alkalien indifferente, gegen organische Lösungsmittel, auch Pyridin, widerstandsfähige Überzüge bzw. feste Körper liefern, die den elektrischen Strom nicht leiten und in dichter Form leicht verarbeitbar sind. Mehr oder weniger rot gefärbt eignen sie sich auch zum Imprägnieren von Geweben, Papier und Pappe, denen sie einen eigentümlich weichen, samtartigen Griff verleihen. **(D. R. P. 247 373.)**

Zur Erzeugung schnell trocknender Überzugs- und Imprägnierungsmassen erhitzt man beispielsweise ein Gemenge von 90 Tl. chinesichem Holzöl oder einem anderen trocknenden Öl, 5 Tl. Ricinusöl und 0,5—1,0 Tl. rotem, amorphem Phosphor unter Zusatz von Phenol und weiter zur Herabsetzung der Entflammbarkeit des Produktes unter Zusatz von Hülsenfrüchten zwecks Einführung von gebundenem Stickstoff und schließlich unter Zusatz von Verdünnungsmitteln auf 220° unter Druck und erhält so Massen, die in organischen Lösungsmitteln, auch in Pyridin, unlöslich sind, was Geschmeidigkeit betrifft dem Kautschuk gleichen, gegen Wasser und Gase undurchlässig und gegen Säuren und Alkalien widerstandsfähig sind. **(D. R. P. 252 139.)**

Nach **D. R. P. 257 601** erhitzt man zur Herstellung hartelastisch und glänzend auftrocknender Lacke aus Holzöl, ohne Zusatz anderer Fette und Harze, dieses Öl mit beliebigen Trockenmitteln und pflanzlichen, ätherischen Ölen oder Terpenen vom Siedepunkt etwa 170°. Als solche Zusatzmittel eignen sich besonders sog. ranziges Terpentinöl, Kienöl oder Terpene, wie z. B. Terpinol oder auch frisches Terpentinöl, das man jedoch vorher durch Behandeln mit Luft oder Sauerstoff während einiger Stunden oder durch Belichtung während 6 Monaten für diesen Zweck verwendbar machen muß. Nach der Zusatzpatent-Anmeldung spielt der Siedepunkt keine Rolle und man kann daher auch Terpentinöl oder Kienöl verwenden, deren Siedepunkt noch keine Erhöhung auf 170° erfahren hat, doch ist wesentlich, daß die Öle durch Stehen an Luft und Licht oder in sonst geeigneter Weise vorher verändert werden. **(D. R. P. Anm. C. 22 431, Kl. 22 h.)**

Nach **D. R. P. 245 634** erhält man einen guten Ersatz für Leinölfirnis aus dem sonst schwer verarbeitbaren chinesischen Holzöl dadurch, daß man diesem nicht, wie üblich, Harze, sondern die Polymerisationsprodukte des Cumarons und Indens in der gleichen Menge bei einer Temperatur von 200—240° beimengt. Die nach dem Erkalten feste homogene Masse löst sich in der Wärme in geeigneten Lösungsmitteln zu einer klaren Flüssigkeit und hinterbleibt nach Entfernung

der Lösungsmittel als harter, schnell trocknender, elastischer Überzug, der gegen Säuren, Alkalien und Wasser sehr widerstandsfähig ist.

Nach **D. R. P. 253 845** erhält man ein beim Erhitzen nicht gelatinierendes, in 4 Stunden trocknendes Produkt, das sich zur Firnisherstellung sehr gut verwenden läßt, durch Erhitzen von 100 g Holzöl mit 15 g Naphthensäuren auf 315°, bis die Masse die gewünschte Dicke erreicht hat. Über die Verwendung der Naphthensäuren, die bei der Behandlung von Erdöldestillaten mit Schwefelsäure entstehen, in der Industrie der Anstrichfarben siehe **Chem. Rev. 1908, 291.** Nach **F. P. Fritz, Chem. Rev. 1913, 182,** wird jedoch das Gerinnen des Holzöles durch Zusatz von Naphthensäuren oder anderen Stoffen (Leinöl, Sojabohnenöl usw.) nicht aufgehoben, sondern nur verzögert.

122. Harzöl-(Betulin-)firnisse.

Nach **Papierztg. 1882, 50** wird ein wasserdichter, gegen Seife und Soda unempfindlicher Firnis, der an der Luft schnell trocknet, vorteilhaft aus dem hellgelben, in Öl, Terpentin und Alkohol löslichen Harz von Pistacia terebinthus hergestellt. Der leicht vom hellen Grau bis zu dunklem Braun schattierbare Firnis soll besonders für die Glas- und Porzellanmalerei als Bindemittel geeignet sein.

Eine Vorschrift zur Herstellung von Harzölfirnis findet sich in **D. R. P. 54 510.** Man schmilzt zunächst gewöhnliches Harz und erhitzt es mit 50% harzsaurem Mangan oder leinölsaurem Mangan bis zum vollständigen Klarwerden. Dann läßt man die Masse auf 100° abkühlen und versetzt sie mit einer Lösung von 20—40% unterschwefligsaurem Kali oder Natron oder Schwermetallsalz oder schwefligsaurem Salz usw. in ebensoviel Wasser, rührt um, so daß eine zähe, trübe Masse entsteht und erhitzt so lange auf 100°, bis das Wasser verdampft ist. Die völlig klare Masse wird in der Menge von 5—20% in erwärmtes Harzöl gegossen, in dem man 3—5% der obenerwähnten Trockenmittel gelöst hat.

Zur Herstellung von Harzölfirnis löst man nach **D. R. P. 67 336** 3—5% harzsaures oder leinölsaures Mangan oder Blei in Harzöl und vermengt diese Lösung, bei etwa 50°, mit einer konzentrierten Lösung eines chlorsauren, chlorig- oder unterchlorigsauren Alkali- oder Erdalkalisalzes oder mit einer Lösung der betreffenden salzsauren Salze und läßt bei 50° stehen, bis das Öl sich von der Lösung getrennt hat und klar geworden ist.

Zur Herstellung eines guten Copaivafirnisses vermischt man den Balsam nach **Friedlein, Techn. Mitt. f. Mal. 1890, 153,** mit demselben Volumen starken Weingeistes, filtriert nach einiger Zeit von den ausgeschiedenen Eiweißstoffen und versetzt 50 Tl. dieser klaren Lösung mit genau 5,2 Tl. Ricinusöl. Bei Anwendung des Firnisses, der die Bildung von Sprüngen der Bildschicht verhindert und gleichmäßig und elastisch eintrocknet, dürfen die Farben natürlich keine weingeistlöslichen Harze (Sandarak, Mastix) enthalten. Wenn dies dennoch der Fall wäre, so kann man bei Reinigung des Copaivabalsams statt des Alkohols auch Terpentinöl nehmen, doch bewirkt dieses Lösungsmittel nicht die Ausfällung der Eiweißstoffe.

Eine Anzahl Vorschriften zur Herstellung wasserbeständiger Lacke unter Anwendung von Kopalöl bringt **Ch. Coffignier** in **Rev. de Chim. Ind. 28, 117.**

Als Firnisersatz wird in **D. R. P. 154 219** ein Gemenge von Harzöl mit Ricinus- oder Mandelöl und Brauerpech empfohlen. Der Firnis soll leicht trocknen und beim schwachen Erwärmen nicht kleben. Man verschmilzt z. B. 200 Tl. Ricinusöl und 50 Tl. Brauerpech (Harzsäuremischung mit 25% unverseifbaren gelben Öles) bei 150°, fügt allmählich nach Entfernung der Flamme 10 Tl. Mandelöl hinzu, mischt 10 Tl. dieser Lösung mit 80 Tl. raffiniertem Harzöl, erwärmt auf 120° und steigert die Temperatur nach Zusatz von 2,5 Tl. harzsaurem Mangan und 7,5 Tl. harzsaurem Blei auf 160° oder mehr Hitzegrade, wenn der Firnis eine dunklere Farbe erhalten soll. Die lackartig glänzenden harten Anstriche trocknen innerhalb 24 Stunden und sind nach 36 Stunden harttrocken. Nach dem Zusatzpatent ersetzt man das Mandelöl durch Mineralöl. **(D. R. P. 155 107.)**

Zur Gewinnung trocknender Öle aus den hochsiedenden Teilen der bei der Verarbeitung von Terpentinöl auf Kunstcampher oder Terpineol verbleibenden Rückstände bläst man durch 1000 Tl. der nach dem Abdestillieren bis 200° rückbleibenden Rückstände 2 Tage lang unter Erwärmen auf 130—140° Druckluft ein und erhält so durch diese Oxydation 35 Tl. eines stark riechenden Öles und als Hauptererzeugnis ein schwach und nicht unangenehm riechendes Öl von der Viscosität des venetianischen Terpentins, dessen Trockenfähigkeit durch Zusatz von Sikkativen soweit erhöht wird, daß man es als Ersatz für Leinöl oder Holzöl in der Lack-, Firnis-, Anstrich- oder Linoleumindustrie usw. verwenden kann. **(D. R. P. 289 655.)**

Nach **Farbenztg. 1910, 484** wird ein Firnisersatz aus irgendeinem Harz- oder aus Holzöl durch 10stündiges Sieden bei 190° unter Durchleiten von Sauerstoff hergestellt. Als Trockenstoff mischt man 3% Bleiglätte und $^1/_2$% Manganoxydhydrat, beide in Öl angerieben, hinzu, und zwar gleich nach dem Härten und Neutralisieren des Harzes. Man verkocht die Mischung bei 220° und verdünnt bei etwa 40° mit Benzin. Durch Zusatz von 2% Ricinusöl wird ein elastischer, in 5—6 Stunden klebfreier Firnisersatz erhalten.

Vgl. auch die Vorschriften zur Herstellung von Druckerschwärze **[176]**, ferner die **E. P. 1203/1881; 2868/1881** und **6061 1901.**

Nach **D. R. P. 245 142** erhitzt man Betulin, um es zur Herstellung guter Lackfirnisse geeignet zu machen, etwa 4 Stunden in einem Vakuum von 20—30 mm im Kohlensäurestrom auf

350—370° und erhält so ein bei 140° schmelzendes, in Lein- oder Terpentinöl leicht lösliches Produkt, das nach Entfernung des Lösungsmittels glasig erstarrt. (Betulin findet sich in der weißen Oberhaut der Birkenrinde und im Birkenteer, schmilzt bei 251° und wird als Nebenprodukt gewonnen bei der Herstellung von Korkersatzprodukten aus Birkenrinde.) Nach einer Ausführungsform des Verfahrens erhitzt man das Betulin bei höherem oder niederem Druck als dem Atmosphärendruck evtl. in einer indifferenten Gasatmosphäre und weiter evtl. auch zunächst für sich allein auf eine Temperatur über seinen Schmelzpunkt und erhitzt dann das umgewandelte Produkt in geeigneten Lösungsmitteln gelöst so lange und so hoch, daß es sich beim Abkühlen der konzentrierten Lösung nicht ausscheidet und beim Eintrocknen zu einer glasartigen harten Masse erstarrt. Jene Lösung besitzt dann die Eigenschaften eines guten Lackfirnisses und ist wie dieser verwendbar.

123. Fett-, Fettsäure-, Seife-, Chlor- und Sulfochlorfettsäurefirnisse.

Zur Herstellung eines Firnisersatzes aus Palmöl behandelt man dieses im Gemenge mit 5% Ozokerit enthaltendem Paraffinöl mit einem warmen Luftstrom, der für je 100 kg Öl 0,5 kg Wasserstoffsuperoxyd und 1,2 kg Zinkchloridlösung zuführt. **(D. R. P. 36 368.)**

Zur Herstellung eines gegen Hitze widerstandsfähigen Lackfirnisses destilliert man nach **D. R. P. 60 656** feste Fette oder feste Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf bei 250—300°, bis der Blaseninhalt zäh ist und nicht mehr als 5% Fettsäuren enthält, verrührt den Destillationsrückstand mit etwa 10% Mennige und 2% Bleiglätte und erhitzt noch weitere 6 Stunden mit überhitztem Wasserdampf auf etwa 500°, dann kühlt man die Masse auf etwa 175° ab, läßt 25% Steinöldampf ein und verdünnt nach dem Erkalten mit Rohbenzol bis zur Streichfähigkeit. Der so hergestellte, hart und glänzend trocknende Lack ist widerstandsfähig gegen trockene Temperaturen von 500° und gegen feuchte Temperaturen von 250°.

Zur Herstellung eines Leinölersatzes, der zur Grundierung von mit Ölfarben zu streichenden Wänden dient, kocht man nach **D. R. P. 181 192** ein Gemenge von 25 Tl. grüner Ölseife, 17 Tl. Bernsteinlack 3 Tl. Sikkativ und 55 Tl. Wasser.

Ein Leinölersatzmittel wird erhalten, wenn man Wollwaschwässer mit Magnesiasalzen unter Zusatz von sehr wenig Kalk fällt, den erhaltenen Niederschlag mit Benzin extrahiert, das Lösungsmittel abdestilliert und dieses so erhaltene Wollfett nach Vermischen mit etwa gleichen Teilen hellem Neutralwollfett mit Harz verschmilzt und zur Herbeiführung der Verseifung Zinkoxyd beisetzt. Die klare, gelbbraune Schmelze wird zur Herstellung wetterfester Anstrichfarben in Steinkohlenteeröl gelöst, und man erhält eine Flüssigkeit, die ebenso wie Leinöl zum Anreiben von Mineralfarben Verwendung finden kann. Die erhaltenen Anstriche sollen auch mit Seife abwaschbar und von großer Dauerhaftigkeit sein. **(Techn. Mitt. f. Mal. 28, 107.)**

Zur Herstellung fett- oder wachsartiger Massen für Zwecke der Firnis-, Lack, Bohner- und Anstrichmassenfabrikation erhitzt man rohes oder neutrales Wollfett oder die Wollfett-Fettsäure bei Gegenwart von Luft oder oxydierend wirkenden Stoffen unter Normaldruck mit basisch wirkenden Stoffen längere Zeit auf höhere Temperatur und beendet die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur durch Ausbreiten der Produkte in dünner Schicht an der Luft. **(D. R. P. 234 502.)**

Zur Herstellung von Lackmischungen erhitzt man eine geeignete Lackbasis so lange (mindestens 4 Stunden) auf 260° bis ein aus ihr abgeschiedenes, trockenes Häutchen wachsartig oder mattglänzend ist. Nach verschiedenen Ausführungsformen des Verfahrens setzt man während der Erhitzung Metalloxyde oder Oxydationsmittel zu und löst den erhaltenen Stoff in Kohlenwasserstoffen, fetten Ölen oder sonstigen für Lacke dienenden Verdünnungs- oder Lösungsmitteln und erhält so einen dünn eintrocknenden, gut schützenden dekorativen Überzug, der eine wachsähnliche oder halbglänzende Politur gibt. Die Lackbasis wird aus Lackgummi und einem fetten Öl bereitet. **(D. R. P. 274 416.)**

Als Bindemittel für Ölfarben soll sich an Stelle des Leinölfirnisses eine Mischung von 13 Tl. fettem Firnis, 5 Tl. Terpentinöl, 1 Tl. gelbem oder weißem Wachs und 1 Tl. Kolophonium eignen.

Nach **E. P. 9027/1911** erzielt man eine bessere Verteilungsfähigkeit und Deckkraft der Farben, wenn man die betreffenden Oxyde, Sulfide oder Carbonate des Zinks, Bleis oder Bariums mit einem (z. B. mit Chlornaphthalin) chlorierten Öl zusammen mahlt, statt, wie bisher üblich, Leinöl, Baumwollsamenöl usw. in rohem Zustande zu verwenden.

Nach **A. P. 989 225** eignet sich das Gemenge eines oxydierten oder chlorierten Öles mit Holzöl ebenfalls an Stelle des Leinöles und ähnlicher Körper als Bindemittel für Farben.

Nach **E. P. 23 668/1909** vereinigt man zur Herstellung eines Lack- oder Firnisersatzes das Reaktionsprodukt von Schwefelchlorür mit Fetten und oxydierten oder sulfurierten fetten Ölen, mit Ammoniak oder Aminen bei Gegenwart von Natriumacetat.

Nach **D. R. P. 256 856** erhält man chlorierte Produkte aus Fetten, Ölen, Harzen, Erdöl, Paraffin, Wachsarten usw. durch Einleiten von Chlor in die in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Ausgangsmaterialien, bis die Körper mindestens 30% Chlor enthalten und Harzcharakter zeigen. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man so klare, durchsichtige Produkte, die in zahlreichen Lösungsmitteln löslich sind, harzartig auftrocknen, mit Ölen und Pigmenten mischbar sind und daher in der Industrie der Lacke, Anstriche, Imprägnierungsmittel, Isoliermittel, Klebstoffe usw. Verwendung finden können. Nach **Zusatz D. R. P. 258 156** kann man die Chloraufnahmefähigkeit der Fette, Öle, Wachse, Balsame usw. wesentlich steigern, wenn man das Ein-

leiten des Chlores in Gegenwart von künstlichem oder natürlichem Licht bewirkt. Während man durch direktes Chlorieren von Kotonöl z. B. nur ein Produkt mit einem Chlorgehalt von 56% erreichen kann, wird es nach diesem Verfahren möglich, noch 10—15% Chlor mehr einzuführen.

Neutrale, trocknende Anstrichöle erhält man nach **D. R. P. 57 197** durch Sulfochlorierung eines sehr kalten Gemisches von Tran und Petroleum oder Benzin mit Chlorschwefel. Um das erhaltene Öl von den gebildeten Säuren zu befreien, bläst man so lange Luft durch, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen, verdünnt das Präparat sodann mit Terpentinöl und setzt, um ein schnell trocknendes Produkt zu erhalten, eine in Leinöl gelöste Manganseife zu.

124. Fischöl-(Tran-)firnisse.

Das Fischöl (Menhadenöl) ist besonders in Mischung mit Pigmentfarben, die das Trocknen begünstigen, als Leinölersatz geeignet, wenn ein längere Zeit weich bleibender Anstrich gewünscht wird. Als Trockenmittel eignet sich für dieses, mehr aber noch für andere Fischöle, ein Sikkativ aus Holzöl, Bleimanganoxyd und Bleimanganresinat, mit dem man das Fischöl auf 200° erhitzt, während man zu gleicher Zeit Luft durchbläst. In derselben Arbeit **(Farbe und Lack 1912, 19)** finden sich auch Angaben über das aus Sardinen gewonnene, für die verschiedenartigsten Zwecke verwendbare Öl.

Nach **F. Daum, Seifens.-Ztg. 1912, 9,** läßt sich der teuere Leinölfirnis ganz oder zu $^1/_3$ bis $^1/_4$ durch Tranfirnis ersetzen. Solange jedoch nicht größeres Erfahrungsmaterial über die mit Fischöl als Verschneidungsmittel für Leinölfirnis hergestellten Lacke vorliegt, wird man gut tun, nur geringe Mengen des Fischöles zuzusetzen, da es in nicht wesentlich verändertem Zustande die Leinölanstriche schwer trocknend und klebrig macht und bewirkt, daß sie nur wenig anhaften, sich mit dem Fingernagel leicht wegschieben lassen und sehr geringe Wasserbeständigkeit zeigen. **(Andés, Farbenztg. 18, 139.)**

Nach **D. R. P. 125 139** erhält das Fischöl die Eigenschaften trocknender Öle, wenn man es bei Gegenwart von Platinschwamm mit ozonisierter Luft behandelt.

Nach **D. R. P. 129 809** erhält man einen Leinölersatz durch Abschleudern eines auf 5—25° unter Null abgekühlten Gemenges von Fischölen und Tranen oder, nach **D. R. P. 137 306,** durch die gleiche Behandlung aller leicht-, schwer- oder nichttrocknenden Pflanzenöle, also durch Ausfrieren z. B. von Leinöl, Hanf-, Mohn-, Sonnenblumen-, Ricinusöl usw.

Zur Herstellung eines Ersatzstoffes für Leinöl und Leinölfirnis erhitzt man nach **F. P. 445565,** Walfischöl kurze Zeit auf 235—240°, bläst während 25—30 Stunden überhitzten Dampf in die Masse, wobei die Temperatur bei gewöhnlichem Druck nicht über 250° steigen darf, versetzt nach Entfernung der Hauptmenge der wegdestillierenden gesättigten Fettsäuren den Rückstand mit Linolsäure und erhält so als Endprodukt einen guten Ersatzstoff für gekochtes Leinöl.

Zur Herstellung von künstlichem Leinöl erwärmt man nach **Schwed. P. 35 119** ein Gemenge von gepulvertem Harz, Robbentran und Mineralöl während 5 Minuten bis zu 1 Stunde auf dem Wasserbade und versetzt hierauf zur Überdeckung des Trangeruches mit etwas Nitrobenzol.

Zur Herstellung eines Leinölfirnis-Ersatzstoffes erhitzt man nach **D. R. P. 272 465** 1000 kg Tranöl von möglichst hoher Jodzahl etwa 2 Stunden auf 240°, destilliert weiter mit Wasserdampf von 375—400° und erhält so nach 25—30 Stunden ein auch in der Kälte klares, elastisches, dickölartiges Produkt von höheren Trocknungseigenschaften als das Leinöl sie besitzt. Die überdestillierenden Stoffe (Fettsäuren und Glycerin) finden in der Seifenfabrikation Verwendung. Das Produkt bleibt auch bei Abkühlung bis auf minus 15° völlig durchsichtig, klar und elastisch, und kann als dessen Ersatz zur Herstellung von Öl- oder Kopallacken oder als Trockenmittel verwendet werden. Nach dem Zusatzpatent erhitzt man Fischöl zur Herstellung eines Leinölfirnis-Ersatzpräparates mit 15% Wasser und $^1/_2$% einer die Reaktion beschleunigenden Substanz (Mangansulfat oder Erdalkalien) im Autoklaven während $3^1/_2$ Stunden unter einem Druck von 10 Atm. oder während 1 Stunde unter 30 Atm. Die krystallinisch abgeschiedenen Fettsäuren werden dann bei 10° abgepreßt, worauf man das erhitzte Öl mit Heißdampf von 375° während 4 bis 6 Stunden destilliert. Zur Abscheidung des gebildeten Glycerins kann man den Autoklaveninhalt entweder vor oder nach dem evtl. Abpressen der festen Säuren (Palmitin- oder Stearinsäure) mit Wasser ausziehen und das Glycerin durch Eindampfen des wässerigen Auszuges gewinnen. **(D. R. P. 273 347.)** Nach einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens vermischt man den Tran zuerst mit Wasser, dann bei etwa 23° mit einem fettspaltenden Ferment und etwas Mangansulfat und behandelt zur Gewinnung eines fast säurefreien, dickflüssigen Leinölfirnisersatzes die nach partieller Spaltung der Fette und evtl. Abtrennung der Fettsäuren erhaltene Masse mit Heißdampf nach. **(D. R. P. 276 430.)** Nach dem weiteren Zusatzpatent erhitzt man den Tran oder das Fischöl zuerst auf 280°, entfernt dann das Feuer und schließt während 1 bis 2 Stunden die Züge, so daß Selbsterhitzung des Öles bis auf etwa 350° eintritt und etwa 5—8% der Gesamtmasse an Fettsäuren, Kohlenwasserstoffen, Spuren von Glycerin, Akrolein und Wasser abdestillieren und gleichzeitig während der eintretenden Spaltung der leicht hydrolisierbaren Glyceride die Temperatur sinkt. Hat sie 260—285° erreicht, so destilliert man sofort mit oder ohne Vakuum, um die Arbeitszeit abzukürzen, mittels stark überhitzten Wasserdampfes von etwa 375° und erhält so schon nach 6—8 Stunden ein fast weißes Destillat das dem Dicköl bzw. Firnisersatzprodukt des Hauptpatentes völlig gleichwertig ist. **(D. R. P. 281 452.)** Schließlich kann

man im Vakuum destillieren bei einer Blaseninnentemperatur von 270—285° und die Behandlung des Trans mit hochüberhitztem Wasserdampf abbrechen, wenn die abgespaltenen, gesättigten Säuren noch nicht vollständig übergegangen sind, worauf man mit Dampf von Temperaturen bis zu 350° nachbehandelt. Nach dem nunmehr erfolgenden Übergehen der gesättigten Säuren wird das Dicköl immer zähflüssiger und würde schließlich gelatinieren, was sich auch hier durch Zusatz organischer Säuren oder deren Ester verhüten läßt. Die Innehaltung der angegebenen Temperaturen ist von besonderer Bedeutung. Es sollen zuerst die nichtgebundenen, gesättigten Säuren aus dem Öl abgeschieden werden, worauf fraktionierte Zersetzung eintritt und die Glyceride der gesättigten Fettsäuren übergehen, während jene der ungesättigten Säuren in polymerer Form zurückbleiben. Zur Erzielung eines klaren, durchsichtigen, auch in der Kälte elastischen und keine Niederschläge bildenden Produktes, das ein erheblich größeres Trocknungsvermögen besitzt als Leinöl, muß durch Entleerung der Blase unter Luftabschluß der Gelatinierung des Öles vorgebeugt werden, die sich übrigens auch vermeiden läßt, wenn man während der Destillation Fettsäuren oder Fettsäureester (Linoleinsäure) zusetzt. **(D. R. P. 282 306.)**

125. Erd-(Mineral-)ölfirnisse mit Zusätzen.

Eine Patentzusammenstellung über die Verwendung von Mineralölen in der Anstrichtechnik findet sich in **Farbe und Lack 1920, 91 u. 99.**

Vgl. die Erzeugung wohlfeiler Lacke aus nicht trocknenden und Mineralölen (Angabe von Vorschriften) nach **Farbenztg. 20, 312.**

Über die Gewinnung, Reinigung und Verwendung eines auf Java gewonnenen Mineralöles an Stelle des Leinöles siehe **D. R. P. 101 068, 107 519.**

Ein schnell trocknender Firnis wird nach **D. R. P. 92 142, Zusatz** zu **89 145,** hergestellt durch mehrstündiges Verrühren von 100 Tl. Petroleum, 60—70 Tl. Harz, der entsprechenden Menge eines Verseifungsmittels (2—5 Tl. Ätzkalk) und einem als Sikkativ verwendbaren Mineralsalze, gelöst in 3—5 Tl. Wasser. Das von dem abgesetzten Sikkativ abgezogene Produkt bildet den Firnis. Ein rascher trocknendes Produkt wird erhalten, wenn man den Kalk ganz oder teilweise durch Zinksulfat ersetzt.

Zur Gewinnung eines Leinölersatzes löst man nach **D. R. P. 114 977** Harz in erhitztem Petroleum, fügt mit Wasser aufgeschlämmtes Kalkpulver in einer Menge zu, die zur völligen Verseifung des Harzes nicht ausreicht, und filtriert. Zur Erhöhung der Trockenfähigkeit des Öles kann statt des Erdalkalioxydes auch ein Metalloxyd verwendet werden. Es werden z. B. zur Fabrikation ganz ordinärer Firnisersatzmittel 100 kg Harz und 70 kg Mineralöl vom höchsten spezifischen Gewicht zusammen bei 200—220° geschmolzen. Man läßt dann etwas abkühlen, setzt langsam 5—6% Kalk, 4% Glätte und 1—$1^1/_2$% Manganhydrat zu und verdünnt schließlich mit 125 kg Benzin. **(Farbenztg. 1912, 2483.)**

Nach **F. Daum, Seifens.-Ztg. 1912, 9,** sind die Leinölfirnisersatzmittel, die aus alkalischen Harzlösungen bestehen, völlig unbrauchbar schon deshalb, weil sie sich selten mit echten Firnissen mischen lassen. Dagegen soll ein Produkt, das man durch Verkochen von 50 kg. harzsaurem Bleimangan, 10 kg dünnem, billigem Vaselinöl und 100 kg Petroleum erhält, bei richtiger Herstellung ein ausgezeichnetes Firnisersatzmittel sein, doch muß, besonders bei der Petroleumzugabe, darauf gesehen werden, daß die Temperatur nicht bis zur Abscheidung von Metall oder Harz aus der Masse sinkt. Zum Verdünnen des Ersatzmittels, das man in der Menge von 10% jedem echten Firnis beimengen kann, verwendet man Benzin oder Petroleum; in entsprechender Verdünnung mit diesen Mitteln kann der Ersatz auch für sich zum Streichen von Zäunen u. dgl. angewendet werden, wo es weniger auf schnelles Trocknen ankommt. Nach demselben Verfasser sind die anderen Ersatzmittel für Leinölfirnis, z. B. Bohnenölfirnis oder Tranfirnis zum Teil teurer, zum Teil lassen sie sich ebenfalls nur als Beimengungen zu echten Firnissen verwenden.

Einen Leinölfirnisersatz erhält man nach **D. R. P. 105 348** durch Lösen von 50 Tl. Harz in 100 Tl. Lösungsmittel (Benzol, Benzin oder Naphtha) und Verrühren der Lösung mit grobgepulverter calcinierter Soda, die die Verunreinigung des Harzes zur Abscheidung bringt und das in den Harzen des Handels meist vorhandene Wasser bindet. Nach genügender Einwirkung hebt man von der überschüssigen Soda ab und verdampft das Lösungsmittel.

Nach einem Referat in **Kunststoffe 1911, 220** ist ein verwendbarer Ersatzstoff für Leinöl in Benzin aufgelöstes Kolophonium. Man löst beispielsweise 50 Tl. Kolophonium in 75 Tl. Benzin und gibt etwas Kautschuk oder gutes Leinöl hinzu. Oder man bläst zu demselben Zweck Luft in ein Gemenge gleicher Teile Kolophonium und einer Mischung von 1 Tl. Schwerbenzin und 4 Tl. schwerem Mineralöl und versetzt das mit Terpentinöl verdünnte Produkt mit Sikkativ. Ein anderes gutes Ersatzmittel resultiert aus Kolophonium, Petroleum und 10% des letzteren an Leim. **(Techn. Mitt. f. Mal. 28, 20.)**

Zur Herstellung eines Farbbindemittels bezw. von Malerfarben löst oder suspendiert man die Farbstoffe in einer Mischung von 100 Tl. Roherdöldestillat vom spez. Gewicht 0,64—0,722 (das ist vorwiegend Benzin und Ligroin), 1—80 Tl. Äther, 1—30 Tl. Campher und 1—5 Tl. Wachs. Die Farben lassen sich auf jeder Art von Material verwenden. **(D. R. P. 322 556.)**

Ein Leinölersatz wird nach **D. R. P. 141 258** erhalten durch Vermischen des Erhitzungsproduktes von 1450 kg Kolophonium und 116 kg konzentrierter Schwefelsäure (es entstehen

Sulfosäuren der Abietinsäure) mit 2700 l raffiniertem Erdöl vom Siedepunkt etwa 260°, keinesfalls aber unter 177°.

Nach **D. R. P. 282 405** wird ein Firnis aus 4 Gewichtsteilen Kopal und 1 Gewichtsteil Petroleum- oder Ölschieferdestillationsprodukt hergestellt durch Kochen bei 16—17 Atm. Druck. Man vermischt die stark konzentrierte Lösung zur Herstellung von Terpentinfirnis mit amerikanischem Terpentin, zur Herstellung von Ölfirnis mit Leinöl, in ersterem Fall bei niederer Temperatur, zur Darstellung des Leinölfirnis bei etwa 100° mit oder ohne Zusatz von Sikkativen.

Ein ähnliches Anstrichpräparat wird nach **Norw. P. 22 072/10** hergestellt aus 10 Tl. Lack, etwa 3 Tl. Terpentin, 2 Tl. Sikkativöl und 1—2 Tl. Petroleum.

Einen guten Firnisersatz erhält man durch 10stündiges Erhitzen einer Mischung von Holzöl, Leinölsäure und Vaselinöl auf 190°, zweckmäßig unter gleichzeitigem Durchleiten von Sauerstoff durch das Gemisch. **(F. Franke, Farbenztg. 16, 434.)**

Nach **E. P. 155 508** gewinnt man einen Leinölersatz durch etwa zweistündiges Kochen von 1 Tl. rohem Erdöl, 0,4 Tl. Methylalkohol, 0,1 Tl. Kalk und 0,1 Tl. fettem Pfeifenton. Die gesiebte Masse wird mit 0,1 Tl. Standöl versetzt.

Ein firnisartiges Farbenbindemittel erhält man durch Behandlung eines Gemisches von Mineralöl und rohem Leinöl mit höchstens 2 Vol.-% Chlorschwefel. **(A. P. 1 407 469.)**

Zur Herstellung trocknender Mineralöle behandelt man sie, und zwar in vollkommen paraffinfreiem Zustande, mit 10—15% Faktis oder anderen verkautschukten Pflanzenölen. Bedingung ist, daß die hochsiedenden nicht flüchtigen Mineralöle kältebeständig sind. Man erhält so ein Produkt, das nach Beigabe entsprechender Trockenstoffe schon in 7 Stunden ein homogenes trockenes Anstrichhäutchen liefert, dessen einzelne Bestandteile man nicht mehr erkennen kann. Es werden z. B. 100 Tl. Leinöl und 50 Tl. Holzöl durch andauerndes Verkochen in eine kautschukähnliche Masse übergeführt und sodann mit 500—700 Tl. paraffinfreiem Mineralöl (Siedepunkt 300—310°) versetzt, oder 100 Tl. Leinöl und 50 Tl. Holzöl werden bei entsprechender Temperatur durch Einleiten von Luft oder Sauerstoff verdickt, worauf man sie mit 500—700 Tl. paraffinfreiem Mineralöl verrührt. Das Produkt kann auch durch Vulkanisieren nach Zusatz von 2—3% Schwefelblüte oder einer entsprechenden Menge Chlorschwefel erhalten werden. Ein auf diese Weise hergestellter Firnis soll zu 80—90% aus Mineralölen bestehen können, ohne sich in seinem Verhalten von reinem Ölfirnis zu unterscheiden. Er soll die gleiche Bindefähigkeit für Farben und die gleiche Witterungsbeständigkeit haben und sich besonders zu Rostschutzanstrichen eignen. Ebenso soll sich das auf die angegebene Weise trocknend gemachte Mineralöl zur Darstellung von Harz- und Kopallacken aller Art eignen. **(D. R. P. 286 962.)**

126. Erdölderivat-, Kunstharz-, Polymerisationsfirnisse.

Zur Bereitung eines Farbenträgers erhitzt man das letzte bei etwa 400° erhaltene Destillationsprodukt des rohen Erdöles in geschmolzenem Zustande mit Erdöl oder einem anderen Kohlenwasserstoff, der zwischen 60 und 150° siedet, läßt die Flüssigkeit abkühlen und zieht sie nach dem Absitzen von dem gebildeten grünen Niederschlag ab. Der erhaltene grüne Niederschlag kann entweder nach Reinigung mit Kohlenwasserstoffen für sich als grüner Farbkörper oder im Gemisch mit anderen Farben Verwendung finden. Schließlich geben auch Öl und Niederschlag, ohne Trennung, nach Zusatz von Sikkativen oder anderen Farbkörpern hart auftrocknende, widerstandsfähige Anstriche. **(D. R. P. 260 192.)**

Zur Herstellung eines Leinöl- und Firnisersatzes chloriert man 1000 Volumenteile einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 220—260° bei 200° mit 800 Tl. Chlor, wodurch das spez. Gewicht des Mineralöles von 0,885 auf 1,06 des chlorierten Produktes erhöht wird, und erhitzt die so gewonnenen Tri- oder Tetrachloride zwecks Bildung cyclischer Kohlenwasserstoffe unter Zusatz von 5—10% Zinkspänen als Katalysator so lange auf 260—300°, bis das Chlor völlig als Salzsäuregas ausgetrieben ist. Die trocknenden Eigenschaften des Öles nähern sich um so mehr denen des Leinöles, je mehr man bei genügend hoher Temperatur Chlor einführt, und man erhält dann ein Produkt, das, mit Farbstoffen verrieben, dieselben Eigenschaften besitzt wie Leinölfarbfirnis. Wird das erhaltene Öl z. B. mit Bleimennige, Eisenmennige oder anderen Farbstoffen verrieben so soll sich eine solche Farbmasse gegen atmosphärische Einflüsse, wie auch unter Wasser ähnlich wie eine mit Leinöl bereitete Farbe verhalten. Allerdings sind die so erhaltenen Produkte eigengefärbt und lassen sich daher nur auf dunkle Anstriche verarbeiten. Auf höhere Temperatur erhitzt polymerisieren sie sich weiter und sind dann als Kunstmassen oder Kautschukmischzusatz verwendbar. Vgl. **H. A. Gardner** und **E. Bielouss, Chem.-Ztg. Rep. 1923, 14. (D. R. P. 297 662.)**

Neuartige Lacke und Firnisse erhält man aus den durch Behandlung von Kohlenwasserstoffen mit schwefliger Säure gewonnenen Extrakten, die durch Destillation im hohen Vakuum, vorzugsweise unter Zuhilfenahme von Wasserdampf oder durch wiederholte Behandlung mit Schwefeldioxyd zerlegt und dann mit Luft, Sauerstoff oder Trockenstoffen trocknend gemacht werden. Statt der Schwefeldioxydextrakte kann man auch die Chlorierungsprodukte jener Kohlenwasserstoffe derselben Behandlungsweise unterziehen. Die Lacke und Firnisse können dann in neutralen Lösungsmitteln durch Bleichung in hellere Stoffe übergeführt werden. **(D. R. P. 312 927.)**

Ein Leinölfirnisersatz resultiert nach **D. R. P. 323 155** aus den Ozoniden des Erdöles oder den Teer- und Extraktionsprodukten aus Braunkohle, Schiefer, Torf oder bituminösem Asphalt,

bei evtl. gleichzeitiger Mitverwendung indifferenter Lösungsmittel. Die Ozonide können auch mit anderen Firnissen oder Sikkativen aller Art verwendet werden, wobei ihre Trockengeschwindigkeit dadurch erhöht wird, daß man sie vor der Verwendung durch Stehenlassen in offenen Schalen altern läßt. Produkte verschiedener Trockenfähigkeit entstehen, wenn man die Ozonide durch Erwärmen zum Teil zersetzt, so daß sich Peroxyde bilden. Man leitet z. B. in 500 Teilen Braunkohlengasöl, das vorher durch Vakuumdestillation gereinigt wurde, einen kräftigen Ozonstrom und führt die Gase weiter durch ein ebenfalls mit 500 Tl. Gasöl beschicktes zweites Gefäß. Wenn das Öl um etwa 20% an Gewicht zugenommen hat, läßt man absitzen und zieht das noch ungesättigte rotbraune dicke Ozonid ab, das schnell trocknet und direkt mit Körperfarben, zweckmäßig unter Zusatz eines Verdünnungsmittels, angerieben werden kann.

Zur Herstellung schnell trocknender Lackfarben mischt man die aus Abfallsäure unter Vermeidung von Verkohlung abgeschiedenen Harze in flüchtigen Lösungsmitteln gelöst, mit Körperfarben unter evtl. Zusatz anderer Harze, trocknender Öle und Sikkative. Die Farben eignen sich besonders für das Spritzverfahren. **(D R. P. 324 722.)** Nach dem Zusatzpatent setzt man dem Abfallsäureharz vor oder nach der Vermischung mit Körperfarben oder, wenn besonders schnell trocknende Lacke angestrebt werden, allein ohne Farben oberhalb 180° siedende Teeröle zu, die in der Lackfarbenmischung Leinöl oder Firnis ersetzen sollen. **(D. R. P. 335 750.)**

Die wasserfesten Anstrichfarben des **D. R. P. 317 783,** die nach dem Zusatzpatent **D. R. P. 336 826** durch Zufügen von Teeröl bessere Produkte geben, sollen besondere Vorteile aufweisen, wenn sie mit Teerölen des Erdöles, z. B. Petroleumteeröl, vermischt werden. Die so entstandenen innig vermischten Farben sind heller und lebhafter und besonders zur Kennzeichnung optischer Signale und Seezeichen geeignet. **(D. R. P. 337 189, Zusatzpatent zu 301 783.)**

Zur Herstellung streichbarer Dichtungsmassen, die sich auch bei längerem Stehen nicht entmischen, verknetet man Eisenoxyd oder andere Schwermetalloxyde mit Naphthensäuren. **(D. R. P. 317 138.)**

Als Ersatz für trocknende Öle, als Bindemittel für Farben, Firnis und Imprägnierungsmittel verwendet man eine Lösung von polymeren Acrylsäureestern in Aceton oder niederen Fettsäureestern. Man geht vom Glycerin oder von der Milchsäure aus, gewinnt aus diesen den Allylalkohol, weiter den flüssigen Acrylsäureester,oder im Sonnenlicht oder im Ultralicht den polymeren Ester, der eine farblose, wasserklare, sehr elastische und zähe, nicht gallertige Masse darstellt, die wie trocknende Öle, jedoch wesentlich rascher zu einer witterungsunempfindlichen, auch gegen chemische Einflüsse widerstandsfähigen Haut eintrocknet. **(D. R. P. 295 340.)**

Zur Gewinnung eines Leinölfirnisersatzes kondensiert man Phenole oder Kresole mit Formaldehyd in Gegenwart von Benzoaten oder Salicylaten, wobei man nur so lange erhitzt, bis das ursprünglich vorhanden gewesene Wasser überdestilliert ist, um dann sofort abzukühlen. Die Salze werden in der Menge von etwa 10% zugesetzt und bewirken die Bildung eines ohne Austritt von Wasser aus den Bestandteilen entstehenden Anlagerungsproduktes, das bei mäßiger Wärme hochglänzend, gut biegsam und nicht klebend eintrocknet. **(D. R. P. 305 538.)**

Einen Leinölersatz erhält man ferner aus den bei der Kondensation bzw. Polymerisation von Aldehyden entstehenden öligen und harzigen Produkten. Diese aus Aldol, Acetaldehyd oder Crotonaldehyd mit Alkalien oder Natriumacetat entstehenden Öle sind mischbar mit Körperfarben, Trockenmitteln und Lösungsmitteln der Firnisindustrie und trocknen an der Luft zu festhaftenden elastischen und glänzenden Lacken ein. **(D. R. P. 317 731.)**

127. Speziell Cumaron- (Jnden-), ferner Teerfirnisse.

Allgemeine Angaben über Eigenschaften und die Preise der Cumaronharze bringt **R. Fischer** in **Farbenztg. 1921, 2275.** Siehe auch [274].

Die weitaus größte Menge aller während des Krieges und auch später noch gehandelten Firnisersatzprodukte wurde mit Cumaronharz hergestellt. Für sich allein können diese Indenharze nicht verwendet werden, da die mit ihnen gebildeten Öllacke nur durch bloßes Verdunsten, also nicht auf chemischem Wege eintrocknen, dagegen bewährten sie sich in den verschiedensten Mengenverhältnissen zusammen mit natürlichen Harzen. **(H. Wolff, Farbenztg. 24, 580.)**

Das Cumaronharz bietet zwar keinesfalls einen vollen Ersatz für Leinöl für die graphischen Gewerbe, doch löst es sich mit Fetten und Mineralölen gut und die fertigen Buchdruckfarben weisen dann keine besonderen Mängel auf. Von Nachteil ist die schlechte Trockenfähigkeit und das stumpfe und matte Auftrocknen der Cumaronharze und vor allem ihre Löslichkeit nicht nur in Alkohol, sondern auch teilweise in anderen Lacklösungsmitteln, so daß die wie üblich hergestellten Bilder und Texte nicht lackiert werden können, ohne daß die Gefahr des Verlaufens der Drucke eintritt. Dunkle Cumaronharze trüben überdies helle, empfindliche Farben und sind auf Blech deshalb nicht verwendbar, weil sie im Trockenofen zerfließen. **(R. Rübencamp, Farbenztg. 25, 272.)**

In einer zusammenfassenden Arbeit über die Verwendung von Paracumaronharzen als Firnis kommen **W. Kind und Mitarbeiter** zu dem Resultat, daß richtig bereitete derartige Firnisse Kauri- und ähnliche Harzfirnisse an Güte übertreffen, insbesondere weil sie Substanzen enthalten, die haltbare, gegen die Einwirkung von Alkalien und Säuren sowie Alkohol beständige Überzüge liefern. **(J. Ind. Eng. Chem. 12, 549.)**

Besonders geeignet als Leinölersatz sind wegen ihrer Mischbarkeit mit Ölfarbe und ihrer Eigenschaft mit Trockenmitteln wetterbeständige und glänzende Lacke zu liefern, solche Derivate des Indens, in denen die Doppelbindung des Cyclopentadienringes noch vorhanden sind, also z. B. benzylierte, dibenzylierte oder xylylierte Indene, weiter auch Indenoxalester. **(D. R. P. 305 515.)**

Durch Kondensation von Inden mit Formaldehyd in Gegenwart von Mineralsäure erhält man einen in der Wärme dünnflüssigen, in der Kälte zähen, an der Luft zu einem Lack eintrocknenden Balsam. **(D. R. P. 310 783.)**

Zur Herstellung rasch trocknender Lacke mischt man Cumaronharz unter Zusatz trocknender fetter Öle mit den unter Vermeidung der Verkohlung abgeschiedenen organischen Bestandteilen jener Schwefelsäure, die zum Reinigen von Benzol gedient hat, wobei man gegegenenfalls noch Lösungsmittel zufügen kann. **(D. R. P. 319 010.)** Nach dem Zusatzpatent verwendet man zum Beimischen den unter Vermeidung der Verkohlung abgeschiedenen organischen Bestandteil von solchen Abfallsäuren, die zum Waschen der über 150° siedenden Bestandteile des Steinkohlenteers verwand worden waren. **(D. R. P. 320 808.)**

Zur Herstellung von Kunstfirnis ohne Verwendung von Lösungsbenzol reinigt man unverseifbare Cumaronharze mittels Schwefelsäure, leitet durch das erwärmte Gemisch mehrere Stunden unter Druck Luft durch, emulgiert die Harzmasse bei 70—100° mit Wasser und fügt zur Verhütung der Trennung von Harz und Wasser eine Bichromat enthaltende Leimlösung hinzu. **(D. R. P. 322 802.)**

Die für sich allein ebenfalls nicht trocknenden und nicht verharzenden Cumaronöle erlangen durch Polymerisation mittels 4—6% harzsauren Bleies oder Mangans bei Luftzutritt den Charakter trocknender Öle, beim Erhitzen mit dem Katalysator unter Luftdurchleitung sogar Firnischarakter. Mischungen von Leinölfirnis und bis zu 30% Cumaronöl trocknen wie Leinölfirnis, andererseits wird das Trockenvermögen des Cumaronöles durch geringe Zusätze von Leinöl stark verzögert. **(E. Stern, Zeitschr. f. angew. Chem. 32, 246.)**

Zur Bereitung eines Cumaronfirnisses löst man 50 Tl. chinesisches Holzöl und 100 Tl. Cumaronharz, das höher als 85° schmilzt, in Benzol. **(A. P. 1 411 035.)**

Teeröle sind hingegen in der Verwendbarkeit beschränkt, da sie schlecht trocknen, Eigengeruch besitzen und dunkel gefärbt sind. Feste Stearinfette setzt man weichen Cumaronharzen und auch Asphaltlacken zur Verminderung der Sprödigkeit zu, und auch die bei der Schmieröl- und Vaselineölfabrikation abfallenden Säureharze können, wenn sie völlig frei von Schwefelsäure sind, zum Strecken dunkler Cumaronharzfirnisse dienen. **(H. Wolff, Farbenztg. 24, 653.)**

Zur Gewinnung lack- bzw. kittartiger Harzlösungen aus Teer verdünnt man ihn in rohem Zustande mit neutralen, bei 150° mit Wasserdampf abbtreibbaren Ölen, filtriert die dadurch ausgeschiedenen Körper und treibt aus dem Filtrat alle flüchtigen Öle, Phenole, Naphthalin u. dgl. unter 150° mit Wasserdampf ab. Das Abtreibungsprodukt enthält die leichtflüchtigen und entzündlichen, ferner auch diejenigen Öle, die bei gewöhnlicher Destillation erst bei 270—350° übergehen, in unzersetztem und darum in ihren spezifischen Eigenschaften erhaltenem Zustande. Der Destillationsrückstand ist rein granatrot gefärbt, geruch- und geschmacklos und besteht aus einer reinen Resen- bzw. Resinolharzlösung, die zusammen mit trocknenden Ölen ebenfalls als Harzersatz oder nach Oxydation als Ersatz von trocknenden Ölen in der Lack- und Kittechnik Verwendung findet. **(D. R. P. 305 065.)**

Lacke und Lackfarben.

Harzlacke.

128. Literatur. Benennung, Herstellung der Lacke.

Deutschl. Lacke (Firnisse, Kitte) $^1/_2$ 1914 E.; 16175; A.: 40983 dz.
Deutschl. Lackfirnis (Asphalt-, Kautschuk-, Zaponlack) $^1/_2$ 1914 E.: 6459; A.: 30519 dz.
Deutschl. Spiritus-(Schellack-)lacke $^1/_2$ 1914 E.: 182; A.: 1960 dz.

Vgl. J. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, 1900, S. 269. — Andés, L. E., Prakt. Rezeptbuch für die gesamte Lack- und Farbenindustrie. Wien und Leipzig 1922. — Derselbe, Die Surrogate in der Lack-, Firnis- und Farbenfabrikation. Wien und Leipzig 1908. — Derselbe, Die Fabrikation der Kopal-, Terpentin- und Spirituslacke. Wien und Leipzig 1909. — Winkler, E., Die Lack- und Firnisfabrikation. Halle a. S. 1876. — Lohmann, Fabrikation der Lacke und Firnisse. Berlin 1890. — Valenta, E., Fette, Harze, Firnisse usw. Halle a. S. 1908. — Bottler, M., Die Lack- und Firnisfabrikation. Halle 1909. — Seeligmann, F. und E. Zieke unter Mitwirkung von E. Sachsel und F. Zimmer, Handbuch der Lack- und Firnisindustrie. Lehrbuch der Fabrikation von Lacken und Firnissen sowie Beschreibung und Untersuchung der dazu verwendeten Rohmaterialien. Berlin 1910. — Stock, E., Anleitung und Ratschläge zu

wissenschaftlichen Arbeiten in der Lack- und Farbenindustrie nebst Angaben zur Einrichtung eines chemischen Laboratoriums. Wien und Leipzig 1921.

Ausführliche Angaben über die Erzeugung farbiger Lacke auf Materialien der verschiedensten Art finden sich in **Polyt. Notizbl. 1875, Nr. 10.**

In **Farbe und Lack 1912, 7** findet sich eine Aufsatzfolge über Rohstoffe für die Öllackfabrikation von **E. Stock.** Verfasser bespricht zunächst die verschiedenen Lösungs- und Verdünnungsmittel für Harzkörper, insbesondere das Leinöl, Perillaöl, Holzöl usw. und bringt zahlreiche Tabellen über die Eigenschaften dieser Stoffe. Vgl. **M. Schall,** Die Herstellung von Lacken aller Art, ausschließlich des Celluloidlackes. **(Kunststoffe 1911, 181, 361 u. 411.)**

Über Lackester und deren Verwendung siehe **M. Bottler, Chem. Rev. 1911, 51, 75.**

Neue Ersatzstoffe und Präparate der Lackbranche bringt die Arbeit von **M. Bottler** in **Kunststoffe 1913, 461.**

Über Versuche und Fortschritte auf dem Gebiete der Lackindustrie siehe die nach der Patentliteratur bearbeitete Übersicht von **Pohl** in **Farbe und Lack 1912, 88.**

Der Jahresbericht über die im Gebiete der Firnis- und Lackherstellung verwendeten Rohstoffe, Hilfs- und Ersatzstoffe sowie der Firnis- und Lackfabrikation aus dem Jahre 1917 von **Utz** findet sich in **Farbenztg. 24, 441, 511 u. 545.**

Neuerungen aus dem Gebiet der zur Verwendung in der Firnis- und Lackfabrikation geeigneten Roh-, Hilfs- und Ersatzstoffe bringt **Utz** als Jahresbericht aus dem Jahre 1919 in **Farbenztg. 25, 1036, 1084 u. 1125.** — Vgl. **Ch. Coffignier** in **Rev. de Chim. Ind. 29, 235.**

Siehe auch die Patentzusammenstellung über Neuerungen in der Lack- und Firnisherstellung von **K. Süvern** in **Farbe und Lack 1920, 3 u. 17.**

Über Physik und Chemie der für die Lackfabrikation wichtigsten Harze siehe **Farbenztg. 21, 350, 369, 418 u. 441.**

Über die Kolloidlehre und ihre Bedeutung in der Lack- und Farbenindustrie schreibt **A. Eibner** in **Chem.-Ztg. 1922, 721 ff.**

Über die Ausführung einer beschleunigten Probe für Farben und Lacke siehe den Bericht von **A. M. Muckenfuß,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 640.**

Das Anreiben der Farben mit Lacken oder Firnissen ist in **Farbenztg. 1921, 1699** beschrieben.

Eine Beschreibung der in der Farben- und Lackindustrie verwendeten Misch-, Fäll-, Filtrier-, Schlämm-, Mahl-, Trocken- und Zerkleinerungsvorrichtungen findet sich in **Farbenztg. 25, 904 ff.**

Die Betriebskontrolle in der Lackindustrie erörtert **E. Stock** in **Farbenztg. 26, 21.**

Nach **Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, 189** versteht man unter Lack: Auflösungen von mehr als 5% Harzen in Terpentinöl, Mineralöl, Harzöl, Ölfirnis, Aceton, Alkalien oder anderen Lösungsmitteln, auch Auflösungen von stark eingedickten, trocknenden Ölen, wie Standöl aus Leinöl oder chinesischem Holzöl in flüchtigen Lösungsmitteln, auch mit Farbstoffen versetzt.

Nach **F. Seeligmann** (Handbuch) unterscheidet man Lacke (Lackfirnisse), das sind Auflösungen von Harzen verschiedener Abstammung in Terpentinöl, Benzin, Spiritus oder einem anderen flüchtigen Lösungsmittel, von dem sie den Namen haben, und fette Lacke oder Öllacke, das sind Lacke, denen außer dem Harz noch ein Öl beigegeben wird. Während die Lackfirnisse durch bloße Verflüchtigung des Lösungsmittels eintrocknen, erfolgt die Trocknung der Öllacke in der Weise, daß sich zuerst das Lösungsmittel verflüchtigt und das zurückbleibende Gemenge von Harz und trocknendem Öl unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes und des Lichtes unter Bildung einer festen, trockenen Schicht erhärtet. Firnisse vom Typus des Leinölfirnisses entstehen bei Verwendung gewisser trocknender Öle allein ohne Zusatz eines flüchtigen Lösungsmittels, und ihre Trocknung erfolgt wie jene der Öllacke. Öllacken und Leinölfirnissen werden metallische Verbindungen beigegeben, die die Eigenschaft besitzen, die Einwirkung des Sauerstoffes und dadurch die Trocknung zu unterstützen bzw. zu beschleunigen. (Trockner oder Sikkative **[118]**).

Die völlig wirre Bezeichnungsweise auf dem Gebiete der Lacke und Firnisse ist wohl mit dadurch bedingt, daß Leinöl und seine Umwandlungsprodukte (Firnis und Linoxyn) ebenso auch andere Komponenten, ebensowohl Grundlage wie Bestandteil eines Lackes bilden können: ein Lösung von Harz in Standöl (also einem Leinölprodukt) heißt ebenso Lack wie eine Lösung von Standöl oder Firnis in einem flüchtigen Lösungsmittel. Beide hinterlassen in der Tat auf eine Unterlage aufgestrichen nach einiger Zeit eine harte „Lack"schicht (der Name erscheint also ein drittes Mal;). Am zweckmäßigsten wäre es den Lack nach dem Bestandteil zu benennen, der als trockene Haut und Überzugsschicht zurückbleibt und zugleich das Lösungsmittel oder den an der Hautbildung evtl. mitbeteiligten Stoff in das Wort mit einzuschließen. Hält man ferner fest, daß unter „Firnis" nur der Leinölfirnis verstanden wird (zum Unterschied von Fischölfirnis, Mineralölfirnis usw.), so kommt man zu den völlig eindeutigen Bezeichnungen: Casein-Holzölfirnislack (bestehend aus polymerisiertem Holzöl und Casein), Acetylcellulose-Pyridinlack, Schellack-Alkalilack, Schellack-Spritlack, Kopalölfirnislack bzw. Kopalfirnislack, die sich dadurch unterscheiden, daß im ersteren Kopalöl als Leinölersatz „verfirnißt" wurde, während Kopalfirnislack eine Lösung von Kopal und Firnis (das ist Leinölfirnis) darstellt usw. — Vgl. **Farbe und Lack 1912, 152 u. 317.**

Die Zusammensetzung z. B. eines Kopallackes wird nach folgenden Grundsätzen gewählt: In einem Gemenge von 2 Tl. Kopal, 1,5 Tl. Leinöl, 3,5 Tl. Terpentinöl und einem Trockenmittel verleiht der Kopal dem Anstrich die nötige Härte, das trocknende Öl gibt durch Bildung von Linoxyn die Elastizität und der Zusatz eines Trockenmittels (Sikkativ) befördert das schnelle Trocknen des Lackes. Das Terpentinöl wirkt bei der Lackbereitung auf doppelte Weise: Zunächst verdunstet ein Teil und der zurückbleibende Rest verharzt zu einer festen Masse, weiter aber wirkt das Terpentinöl auch als Sauerstoffüberträger und befördert so die Oxydation des im Lack befindlichen Leinöles und Hartharzes. Es ist ersichtlich, daß die Mengen dieser vier Bestandteile innerhalb weiter Grenzen variiert werden können, und vor allem, daß das Arbeiten nach Rezepten ohne eigene Erfahrung nie zu guten Resultaten führen kann, da stets eine genaue Vorprüfung der einzelnen Materialien und ihrer Wirkungsweise unter den verschiedenen Temperatur- und klimatischen Verhältnissen stattfinden muß.

Über Herstellung der Lacke und Firnisse siehe **K. Dürschmidt, Mitt. d. techn. Gew.-Mus. Wien 1899, 22.** Auf die ausführliche Arbeit, die zunächst die Definition und Einteilung der Lacke bringt, im weiteren auf die einzelnen Bestandteile ihre Eigenschaften und die Eigenschaften der Endprodukte eingeht, ferner auf die Verwendbarkeit und Fabrikation der Lackarten, die Fehler, die bei der Herstellung der Lacke und vor allem beim Auftragen der Lacke gemacht werden, sei hier verwiesen.

Über das Runzeln von Lackaufstrichen siehe die Angaben von **H. Vollmann** in **Farbenztg. 26, 56.**

Zur Herstellung von Lacken und Firnissen werden die lackbildenden Substanzen zunächst mit 10—20% eines Quell- oder Lösungsmittels unter Erwärmung zwischen Walzen bis zur Homogenisierung bearbeitet. Dann vermischt man sie mit Dispersionsmitteln, in denen die lackbildende Substanz nur schwer löslich ist, in Schlagmühlen oder dgl. bis sie kolloidartig aufgelöst erscheinen und sich nicht mehr absetzen. Hierauf destilliert man die Dispersionsmittel zwecks Konzentrierung des Lackes unter Vakuum bei 30—50° ab. **(D. R. P. 337 955.)**

Die Vorschrift zur Herstellung eines feinen Wagen- und Kutschenlackes findet sich in **Farbe und Lack 1920, 115.** Vgl.: Herstellung von Boot-, Schleif- und Kutschenlacken nach englischer Art. Angabe von Rezepten und Fabrikationsmethoden. **(Farbenztg. 1915, Bd. 20, 470;** ferner **1913, 2639.)** S. a. die Vorschriften in Abschnitt Holz.

Näheres über die Verwendung von großen, doppelwandigen Eisenblasen und ihren Nebeneinrichtungen in der Spiritus- und Zaponlackfabrikation siehe **Farbenztg. 1922, 3195.**

129. Lösungsmittel der Lackindustrie.

Wolff, H., Die Lösungsmittel der Fette, Öle, Wachse und Harze. Stuttgart 1922.

Unter den Bestandteilen eines Lackes nimmt vor allem das Lösungsmittel eine bedeutende Stellung ein, da von ihm die Verteilung der übrigen Bestandteile und damit die Art der durch den Lackanstrich erhaltenen Oberfläche abhängig ist. — S. a. Harzlösungsmittel **[86].**

Über Lösungsmittel und Lackbeschaffenheit, namentlich die Löslichkeitsunterschiede bei verschiedenen Phenolformaldehydharzen berichtet **H. Wolff in Farbenztg. 1920, 668.**

In **Elektrochem. Ztg. 26, 41** findet sich eine Besprechung der gebräuchlichsten Lacklösungsmittel, wie Terpentinöl, Erdöl, Petroläther, Teeröl, Harzöl, Holzgeist, Weingeist, Äther und Schwefelkohlenstoff.

Über die Giftigkeit der neueren Lacklösungsmittel siehe die Angaben von **H. Wolff** in **Farbenztg. 1918, 1023.** Unter den gechlorten Kohlenwasserstoffen ist das Tetrachloräthan als Lacklösungsmittel überhaupt unzulässig, aber auch die anderen ähnlichen Produkte können ebenso wie stickstoffhaltige Lacklösungsmittel, z. B. Nebenprodukte der Anilin- und Pyridinfabrikation schädlich wirken, so daß für eine gute Durchlüftung der Lackier- oder Streichräume Sorge zu tragen ist.

Über Acetylentetrachlorid (hergestellt z. B. nach **D. R. P. 154657)** und seine Derivate als Lösungs- und Extraktionsmittel siehe **Chem.-Ztg. 1908, 256.**

V. Grimm warnt vor der Anwendung des Acetylentetrachlorides als Lösungsmittel für Lacke oder überhaupt vor seiner gewerblichen Anwendung, da es schwere Gesundheitsstörungen nach sich zieht. **(Farbenztg. 21, 92.)**

Nach **F. Powney, Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, Nr. 42,** ist das beste, durch Ersatzprodukte kaum verdrängbare Lösungsmittel für Leinöl und zugleich das beste Verdünnungsmittel für Lacke aller Art das Terpentinöl. Wenn letzteres auch die Trocknung des Leinöles nicht wesentlich beschleunigt, so ist es doch den verschiedenen Polymerisationsprodukten des hydrocarburierten Erdöles (Terpentinersatz **[74]**) bei weitem vorzuziehen.

Die Anwendung von Phthalsäure-, Alkyl- und Arylestern als Lösungsmittel für Harze, fette und ätherische Öle, ferner für Lacke, Riechstoffe mit oder ohne Anwendung von Wärme ist in **D. R. P. 227 667** beschrieben.

An Stelle des Amylacetats als Lösungsmittel für Schießbaumwolle, Rohgummi, Asphalt oder auch für gekochtes Leinöl soll man nach **D. R. P. 254 858** auch ein Alkylenoxyd verwenden können, das man erhält, wenn man chlorfreie, unterchlorige Säure auf Gasnaphtha oder ähnliche olefinhaltige Kohlenwasserstoffe einwirken läßt und die gebildeten Chlorhydrine über Natronlauge oder gelöschtem Kalk destilliert.

Über die Verwendung des Dichlorbenzols als Streckungsmittel für Lacklösungsmittel siehe **Farbenztg. 1917, 1175.**

Als Ersatz für Benzol und Benzin bzw. als Öl für die Lackindustrie eignet sich ein Nebenprodukt, das man durch Kondensation des beim Schmelzen des Kauriharzes flüchtigen Öles gewinnt. **(L. E. Andés, Erf. u. Erf. 46, 60.)**

Während man unter den flüchtigen Lösungsmitteln, die besonders zur Lackierung von Flugzeughölzern dienten, das Aceton leicht durch Bisulfitlösung zurückhalten und so wiedergewinnen kann, ist dies beim Methylacetat, das in dem Maße, als während des Krieges Aceton für jenen Zweck nicht mehr zur Verfügung stand, verwendet wurde, auf einem einfachen Wege nicht möglich. Nach **L. Clément** und **C. Rivière** kann man nun dieses Lösungsmittel, ebenso wie Aceton und Spiritusarten durch Kohlenwasserstoffe, Phenole und Schweröle zurückhalten, aus denen man die Lösungsmittel dann durch Destillation wiedergewinnen kann. Die hierzu nötigen Apparate und die Betriebsresultate werden in **Ind. chim. 6, 107** besprochen.

Das Cyclohexanol oder Cyclohexanon oder deren Homologen eignen sich auch allein oder mit anderen Lösungsmitteln als Lösungs- oder Emulgierungsmittel für Harze, Lacke, Schuhcreme, Bohnermassen oder Metallputzmittel. **(D. R. P. 331 050.)**

Über Tetralin als Lösungs- und Verdünnungsmittel in der Lackfabrikation siehe das günstige Urteil von **Andés** in **Farbe und Lack 1920, 117,** ferner von **W. Schrauth** und **R. Hueter, Farbenztg. 1919, 535.** Tetralin ist tetrahydriertes Naphthalin, Tetralin extra hingegen ein Gemisch des ersteren mit Dekalin, das ist völlig hydriertes, also Dekahydronaphthalin.

Über Herstellung von Tetrahydronaphthalin durch Behandlung des dampfförmigen oder in organischen Lösungsmitteln gelösten Naphthalins mit fein verteilten oder leicht schmelzenden Metallen allein oder im Gemisch mit Fullererde bei Gegenwart von Katalysatoren (Natrium, Eisen oder Nickel) im Wasserstoffstrom siehe **D. R. P. 299 012** und **299 013.** — Vgl. das ähnliche Verfahren des **D. R. P. 300 052**: Behandlung von Naphthalin in der Wärme und unter Druck bei Gegenwart eines fein verteilten, durch Reduktion eines organischen Metallsalzes in einer umhüllenden Flüssigkeit erhaltenen Katalysators mit Wasserstoff. Das so z. B. mit Nickelformiat bei 180° unter 15 Atm. Druck erhaltene Dekahydronaphthalin soll für sich oder mit anderen Stoffen gemischt in der Lackindustrie als Lösungsmittel und als Treibmittel für Motoren dienen.

Die Herstellung der hydrierten Naphthaline ist ferner in zahlreichen Patenten, z. B. **D. R. P. 324 861—863, 298 553, 298 541, 301 275** usw. beschrieben.

Die Konstanten und Eigenschaften der Tetralinprodukte des Handels sind in **Gummiztg. 1920, 779** zusammengestellt:

	D^{20}	Flammpunkt	Siedepunkt
Tetralin	0,975	78°	205—207°
Dekalin	0,8827	57,3°	189—191°
Tetralin extra	0,900	60°	185—195°
Tetralinessenz.	0,970	68°	160—195° (60 proz.), 195—207° (40 proz.)

Tetralin löst Kautschuk, verhält sich überhaupt in vielem wie ein Benzolhomologes und hinterläßt ebenso wie Tetralin extra beim Verdampfen erhebliche Mengen eines klebrigen Rückstandes.

Die Stoffe zeigen hohen Siedepunkt, sehr geringe Verdunstung, außerordentlich hohes Lösungsvermögen für Harze, Öle, Fette, auch Linoxyn und Indenharze und völlige Wasserklarheit. Lacke, die mit diesen Stoffen angesetzt werden, trocknen anfänglich etwa so, wie Leinöllacke und übertreffen in späteren Trockenstadien sämtliche mit Benzol oder Benzin angesetzten Lacksorten. **(Vollmann, Farbenztg. 24, 1689.)**

Tetralin verdunstet ebenso wie Tetralinessenz schneller als man nach dem hohen Siedepunkt der Flüssigkeiten annehmen könnte, jedoch weniger schnell als Terpentinöl und ist indifferent gegen Metall. Tetralin extra, das Dekahydroproduktgemenge verdunstet dreimal so schnell als Tetralin, ist diesem allerdings an Lösungsfähigkeit unterlegen und eignet sich besonders für Feinlackierungen. Tetralinessenz ersetzt Amylalkohol, löst sonst schwierig lösliche Kunstharze zu hochkonzentrierten Lacken und verdunstet leichter als Tetralin. Die Löslichkeitsvermögen der drei Stoffe stufen sich vom Benzin zum Benzol ab. **(H. Kantorowicz, Farbe und Lack 1920, 83.)**

Tetralin eignet sich (auch wegen seines hohen, die Gefahren bei der Verarbeitung herabsetzenden Flammpunktes) zur Herstellung von Öllacken, Emailfarben und Ölfarben und ist trotz seiner relativ langsamen Verflüchtigung auch für raschtrocknende Lacke verwendbar, wenn man die evtl. in geringen Mengen zuzusetzenden trocknenden Öle so wählt, daß die Trockenzeit nicht zu kurz bemessen ist. **(Andés, Farbenztg. 25, 1977.)**

Über die Rosafärbung von Weißanstrichen, die mit Tetralin als Lösungsmittel für die Lackbestandteile angesetzt sind, siehe die Kontroverse zwischen verschiedenen Autoren in **Farbenztg. 25, 2281 ff.**

Zur Frage der Rosafärbung von Weißlacken siehe auch **Farbenztg. 26, 59** u. **289.**

Die Anschauungen über die Verwendung des Tetralins als Lacklösungsmittel waren bis vor kurzem jedenfalls noch sehr geteilt (siehe z. B. **Farbenztg. 25, 2386 u. 2440),** jedenfalls ist die Ursache der Rotfärbung der Lackschichten unter gewissen Bedingungen noch nicht geklärt.

Über die den Tetralien entsprechenden Hexaline (hydrierten Phenole) als Öl-, Fett-, Lacklösungsmittel siehe **[460]**.

130. Lacke filtrieren, konservieren, desodorieren, färben (Gold- und Irislack).

Da alle zur Herstellung von Öllacken verwendeten Rohstoffe Verunreinigungen enthalten, die sich beim Lagern der unfiltrierten Lacke zum Teil absetzen, zum Teil jedoch die Flüssigkeit erfüllen und dann ein schnelles Durchtrocknen des Lackes verhindern, empfiehlt **W. Schütze** die Mehrkosten von 15—25% und die nicht unbedeutenden Verluste nicht zu scheuen und die Öllacke nur in filtriertem Zustande in den Handel zu bringen. **(Farbenztg. 41, 2245.)**

Über die Ursachen der Trübungen von Resinatfirnissen, beruhend auf der Ausscheidung von Bleisalzen gesättigter Fett- oder Oxysäuren, siehe die Abhandlungen von **H. Wolff** und **Ch. Dorn** in **Farbenztg. 1921, 2587** und **1922, 26.**

Über Lackfiltration berichtet **W. A. Herrmann** in **Farbe und Lack 1912, 86.**

Zum Filtrieren von Lacken verwendet man nach **D. R. P. 189 514** Kochsalz oder hygroskopische Salze (Chlormagnesium, Chlorcalcium) als Filtermaterial evtl. gleichzeitig mit bleichend wirkenden Salzen.

Zur Verhinderung des Schimmelns von Leinölfarben, hervorgerufen durch Keime, die von Verunreinigungen der Saat in das Leinöl gelangen, setzt man den Farben nach **H. A. Gardner** 5% Solventnaphtha (160grädiges Benzol) oder raffiniertes Kienöl zu. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 556.)**

Zur Parfümierung der mit denaturiertem Spiritus hergestellten Lacke eignet sich nach **Farbe und Lack 1912, 84** Mirban-, Cassia- oder Nelkenöl evtl. auch Nitrobenzol.

Über Kaschiermittel in der Lackindustrie, also über Substanzen, die man den Lacken zusetzt, um Gerüche zu verdecken, ebenso über Mittel, die an und für sich geeignet sind, den Lacken einen besseren Eigengeruch zu verleihen (Nitrobenzol, Campheröl, Rosmarin, Lavendel-, Spik-, Eucalyptus-, Fichtennadel- und Bittermandelöl), siehe **Farbe und Lack 1912, 232.** Die echten Fichten- oder Kiefernadelöle, die zur Herstellung dieser Kaschiermittel dienen, waren naturgemäß immer sehr teuer, so daß man heute das Nadelholzöl künstlich herstellt durch Vermischen von Bornylacetat mit Pinen und Limonen. Bornylacetat(-formiat) wird nach verschiedenen Verfahren, die zum größten Teile patentiert sind, aus Borneol, Ameisensäure und Essigsäure- anhydrid gewonnen.

Nach **Farbe und Lack 1912, 254** kann man Sojabohnenöl von seinem Geruch befreien, wenn man ihm während des Kochens 5% Harz zusetzt.

Die auch zum Färben von Lacken und Firnissen geeigneten Teerfarbstoffe sind im Kapitel Öl und Fett aufgezählt. Siehe auch Spirituslacke usw.

Zum Färben von Nitrocelluloselacken verwendet man solche Körper, die durch nachfolgende Oxydation die gewünschte Färbung ergeben, wobei man Katalysatoren oder Oxydationsmittel zusetzen kann. So färbt sich z. B. eine Lösung von 5 Tl. Aminodiphenylamin in 100 Tl. Zaponlack nach dem Auftragen des Lackes an der Luft in kurzer Zeit tiefschwarz. Ähnlich verhält sich eine Lösung von 5 Tl. p-Oxyphenyl-p-aminotolylamin in 100 Tl. Zaponlack, wenn man ihr eine Spur Kupferchlorid, in Alkohol gelöst, zusetzt. **(D. R. P. 285 323.)**

Außer den Teerfarbstoffen kamen oder kommen noch gefärbte Harze, Gummigut, Drachenblut usw. als Färbmittel für Lacke in Betracht, die echten Goldlacke werden in dieser Weise gefärbt. Zur Imitation von chinesischem Goldlack verschmilzt man nach **Wiederhold, D. Ind.-Ztg. 1870, 145,** 2 Tl. Kopal, 1 Tl. Schellack und 2 Tl. Leinölfirnis, läßt erkalten, fügt 10 Tl. Terpentinöl zu und versetzt diese Lösung mit den getrennt bereiteten Lösungen von Gummigutt und Drachenblut in Terpentinöl, wobei ersteres zur Erzielung gelberer, das Drachenblut zur Herstellung rötlicher Töne dient. Auch mit 3 Tl. Körnerlack, $^1/_2$ Tl. Ölfirnis und 10 Tl. Terpentinöl kann man den chinesischen Goldlack imitieren. Er bedarf keines weiteren Zusatzes von Drachenblut oder Gummigut. Im übrigen verfährt man wie bei der Bereitung jedes fetten Lackes. Über Goldlacke siehe ferner **Farbe und Lack 1918, 110.**

Über neue Farbstoffe für die Lackfabrikation siehe **Lehmann, Chem. Ind. 1911, 286.**

Nach **Techn. Rundsch. 1908, 651** kann man sich zur Herstellung irisierender Lackschichten verschiedener, zum Teil patentierter Verfahren bedienen, die alle auf dem Prinzip der Farben dünner Plättchen beruhen. So werden z. B. die Gegenstände nach **Poussolle** mit einer Gelatinelösung überzogen, die gelöstes Bromammonium enthält, worauf man die getrockneten Stücke mit einer wässerigen Lösung von Silbernitrat behandelt, dann nochmals in dünne Gelatinelösung taucht und schließlich lackiert. Oder man überzieht den Gegenstand zuerst mit Gelatine, dann mit Dammarlack, läßt trocknen und bringt eine Kollodiumschicht auf, die dann auf einem glänzenden und glatten Untergrund auftrocknet, wodurch bei geeigneter Ausführung des Verfahrens ebenfalls die irisierenden Farben entstehen.

Über Herstellung irisierender Folien mit einer zwischen zwei lackartigen Schichten befindlichen metallischen Zwischenschicht aus Wismutoxy- oder -trichlorid, als deren Träger man Gelatine oder Acetylcellulose wählt, siehe **D. R. P. 231 080** und **267 370.**

Zur Erzeugung perlmuttfarbiger Schichten, die sich zum Überziehen von Gegenständen eignen, behandelt man lösliche mit Ammoniak ausfällbare Metallsalze bis zur Bildung einer irisierenden darbschicht in einer Ammoniakatmosphäre, entfernt die Flüssigkeit und trägt die Masse auf Fen Gegenstand auf. **(D. R. P. 332 469.)**

Zur Herstellung von Krystallmustern auf Flächen versetzt man den Lack, mit dem die Fläche bestrichen werden soll, mit einem Krystalle bildenden Stoff, z. B. mit Naphthalin, und entfernt diesen Stoff nach dem Trocknen des Lackes. Bei Verwendung von Naphthalin verflüchtigt sich dieses beim Erwärmen des Gegenstandes in kurzer Zeit, und die Lackschicht zeigt die entsprechende Musterung. **(D. R. P. 266 265.)**

131. Weichharz-(Kolophonium-, Kautschukharz-)lacke.

Schnelltrocknende Lackfirnisse lassen sich aus weichen Harzsorten nach **Ö. P. v. 8. Dez. 1880** herstellen durch Verschmelzen z. B. von 100 kg Kolophonium oder Terpentin mit 10—15 kg eines Pulvers, das man durch Eindampfen von französischem oder amerikanischem Harz mit Kalkbrei erhält. Nach $^1/_2$ Stunde nimmt man vom Feuer und verrührt nach Bedarf 25—50 kg Leinöl und 35—90 kg Terpentinöl in die Masse.

Statt Kolophonium oder Harz zu verwenden, geht man nach **F. P. 392 668** zur Herstellung von Lacken und Firnissen direkt von der in den Harzen enthaltenen Pimarsäure aus, löst sie in Lauge und fällt die Lösung mit löslichen Salzen des Calciums, Strontiums, Bariums, Zinks usw.

Um einen mit Kolophonium hergestellten Firnisersatz als Bindemittel auch für Bleiweißfarben anwenden zu können, empfiehlt es sich nach **D. R. P. 141 258** das Kolophonium mit konzentrierter Schwefelsäure so lange zu erhitzen, bis die Mischung aufhört zu schäumen. Das aus Sulfosäuren der Abietinsäure bestehende Reaktionsprodukt wird dann mit gereinigtem Mineralöl verdünnt, und ein Gerinnen oder Wolkigwerden der Bleiweißfarbe tritt nicht mehr ein.

Billige Lacke, die allerdings leicht splittern, an der Luft und im Sonnenlicht reißen und durch Feuchtigkeit weiß werden, kann man aus Kolophonium und nicht trocknenden Ölen oder auch Mineralschmierölen erhalten. Für untergeordnete Anstrichzwecke, wo es nur auf Glanz ankommt, erfüllen diese nicht klebenden und auch, wenn die Menge der Öle nicht zu hoch bemessen wurde, gut trocknenden Lacke ihren Zweck, besonders dann, wenn das Kolophonium vorher gehärtet wurde. **(Farbenztg. 20, 312.)**

Zur Herstellung von fetten Lacken und harzhaltigen Firnissen verschmilzt man die Fette oder die zur Verdünnung benützten ätherischen Öle mit Harz und Naphthalin, das die Viscosität des Produktes herabsetzt, die störende Hautbildung des Leinöles infolge der Luftoxydation verhindert und seine Trübung bei der Lösung von Sikkativ verhindert. **(D. R. P. 154 756.)**

Zur Herstellung von wohlfeilen Lacken mit nichttrocknenden Ölen (auch Mineralöl) werden folgende Mischungen empfohlen: 1. 100 Tl. 8 proz. Harzkalk, 10 Tl. Bleiglätte, 15 Tl. Leinöl, 20 Tl. Harzstocköl, 2 Tl. borsaures Mangan und 120 Tl. Verdünnung. Dieser Lack ist in einer Stunde trocken und von hohem Glanz. 2. 50 Tl. Kolophonium, 4 Tl. Kalkhydrat, 3 Tl. Bleiglätte, 50 Tl. Indraghiri Dammar, 15 Tl. entflocktes Leinöl, 40 Tl. Mineralöl, 2 Tl. borsaures Mangan und 100 Tl. Verdünnung. Der Lack trocknet in 3 Stunden und hat guten Glanz. 3. 50 Tl. Kolophonium, 60 Tl. Dammar-Indraghiri, 4 Tl. Kalkhydrat, 4 Tl. Bleiglätte, 25 Tl. Holzöl, 15 Tl. Leinöl, 70 Tl. Mineralöl, 3 Tl. borsaures Mangan, 90 Tl. Verdünnungsmittel. Das Lack ist nach $1^1/_2$ Stunden trocken und nach 8 Stunden hart. Zahlreiche weitere Vorschriften bringt die Originalarbeit in **Farbenztg. 1914/15, 312.**

Zur Herstellung von Lacken verschmilzt man nach **D. R. P. 121 342** Harz mit Holzöl, behandelt die Schmelze mit Chlorschwefel und löst die Masse in den bekannten Lacklösungsmitteln auf.

Unter Harttrockenöl versteht man eine Lösung gleicher Teile Harz und Holzöl mit $^1/_4$ bis $^1/_3$ Volum Leinöl, Dicköl oder Sojabohnenöl. Man kocht diese Mischung mit Kalk und einem Trockenmittel zu einer dicken Masse ein, die, auf Glas gebracht, hart wird. Die Harttrockenöle trocknen sehr schnell, matt und hart ein und eignen sich darum für Fußbodenanstriche und Möbellackierung besser als Leinölfirnisse. **(Farbenztg. 19, 26.)**

Eine Mischung von chinesischem Holzöl und 25% Kolophonium eignet sich zur Herstellung von Farben und Firnissen, die jedoch weder Blei noch Zink als Grundlage enthalten dürfen. Zur Erzeugung solcher Lacke muß das Kolophonium vorher mit Glycerin, Phenol oder anderen Alkoholen verestert werden und man erhält dann wertvolle Lacke, die auch für sich allein wasserdichte Überzüge liefern. **(M. Toch, Zentr.-Bl. 1920, II, 807.)**

Zur Herstellung eines Holzöl-Fußbodenlackes **(Bd. II [13])** werden 100 kg Harz geschmolzen, worauf man einige Prozent Glätte oder Mangan zusetzt, auf 220° erhitzt und weiter 100—130 kg Holzöl, dann bei 170—180° 8—10% Kalk hinzufügt. Es wird vorsichtig weiter erhitzt, bis das bei 210—220° eintretende starke Aufschäumen vorüber ist. Man hält die Temperatur bei 240° so lange, bis ein zur Probe auf eine Glasplatte getupfter Tropfen hart wird, worauf man abkühlt und verdünnt. Ein heller Dekorationslack wird auf gleiche Weise mit hellem Harz hergestellt, nur werden dem fertigen Lack einige Prozent Dicköl zugesetzt. **(Farbenztg. 17, 2483.)**

Man erhitzt zur Herstellung eines Lackes nach **D. R. P. 143 410** ein Gemisch von Harzen und Öl mit Ultramarin, bis das Aufbrausen aufhört.

Die Herstellung eines Lackes aus Gemischen von Kautschukharz und chinesischem Holzöl mit einem Verdünnungsmittel bzw. unter Zusatz eines Trockenmittels, sowie aus Gemischen von Pontianakharz und Holzöl oder Pontianakharz, einem anderen harzigen Produkt und Holzöl ist in **A. P. 900 687** beschrieben.

132. Alkohol-(aceton-, äther-)haltige Kopallacke.

Das Schmelzen der Kopale und die dazu verwendeten Apparate sind in **Farbe und Lack 1912, 222** beschrieben.

In **Polyt. Zentrh. 1859, 44** ist eine Zusammenstellung der verschiedenen Methoden, Kopalfirnisse zu bereiten, veröffentlicht; vgl. auch die Herstellung eines alkoholisch-ammoniakalischen Kopalfirnisses nach **Pharm. Zentrh. 1859, 670,** ferner **Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1860, 182.**

Die Löslichkeit der afrikanischen Kopale (s. a. **[79]**) ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Benguela	Angola weiß	Angola rot	Kongo	Sierra Leone
Äthylalkohol	16,5	15,1	38,6	25,3	62,3
Methylalkohol	46,9	46,7	68,0	55,3	49,2
Äther	43,7	27,3	51,2	48,3	47,8
Chloroform	47,3	43,7	65,7	59,6	52,4
Benzol	65,6	50,5	70,0	60,1	56,9
Terpentinöl	68,8	69,4	77,0	68,2	71,4
Tetrachlorkohlenstoff	74,0	61,3	77,7	66,1	70,9
Aceton	24,8	5,4	5,5	45,8	40,3

In Amylalkohol, Anilin und Amylacetat sind sämtliche Kopale, auch Angolarot, nur wenig löslich **(Ch. Coffignier, Bull. Soc. Chim. 1907, 1131.)**

Kopal wird nach **Chem. Zentralbl. 1908, 2117** von Amylalkohol innerhalb 20 Tagen vollständig gelöst, wenn man dem Lösungsmittel einige Promille Salpetersäure zusetzt und das Harz sehr fein pulverisiert einträgt. Die klare Lösung kann konzentriert oder mit Terpentinöl versetzt werden, ohne sich zu trüben; doch empfiehlt es sich, vor der Konzentration durch Schütteln mit Bariumcarbonat zu neutralisieren, um Mißfärbungen zu vermeiden. Das Auswittern des Lackes läßt sich durch Zusatz einer Spur Ätzkali, gelöst in Amylalkohol, vermeiden. Ein fetter klar bleibender Firnis wird beispielsweise erhalten, wenn man eine so erhaltene Lösung von 1 Tl. Kopal-Amylalkohollösung in 2 Tl. Terpentinöl nach Abdestillierung des Amylalkohols mit 1—2 Tl. eines Gemisches aus $^2/_5$ Leinöl und $^3/_5$ Leinölfettsäure versetzt. Mehrstündiges Erhitzen des Gemisches mit etwas Manganresinat auf 130—140° bewirkt ein rasches Trocknen des Firnisses.

Gepulverter und scharf bis zur angehenden Schmelzung gedörrter Kopal löst sich in 2,8 Tl. wasserfreiem Aceton durch bloßes Schütteln auf. Die Lösung trocknet schnell mit glasähnlichem Glanz ein. Durch Abdestillieren eines Teiles des Acetons kann eine sirupdicke Kopallösung erhalten werden, die sich ohne Ausscheidung von Kopal beliebig verdünnen läßt. Ein solcher Firnis dient zum Anstrich von Möbeln, Holzwerk überhaupt, Landkarten usw., nicht aber zur Überziehung von elastischen Gegenständen, von denen er abspringt. Ebenso löst Aceton Mastix und Sandarak in der Kälte auf und bildet Firnisse von Leinölkonsistenz, die beliebig verdünnt werden können. **(Dingl. Journ. 172, 460.)**

Eine öfter geschüttelte gelbliche Lösung Gallerte oder Suspension von 1 Tl. Campher in 12 Tl. Äther und 4 Tl. Kopalpulver in 4 Tl. absolutem Alkohol und 0,25 Tl. Terpentinöl trennt sich nach schließlich mehrtägigem Stehen in zwei Schichten, eine untere kopalreichere und eine obenstehende wasserhelle Flüssigkeit. Letztere bildet einen vorzüglichen Politur- und Überzugslack, die untere kopalreiche Gallerte kann man nochmals mit Äther und Campher behandeln. **(Dingl. Journ. 185, 316.)**

Ätherischer Kopallack: Gepulverter und getrockneter Kopal wird mit einer Mischung von Schwefeläther, rektifiziertem Terpentinöl und etwas Lavendelöl in einer geschlossenen Flasche übergossen, 48 Stunden unter öfterem Umschütteln hingestellt; der klare Lack wird vom Bodensatz abgegossen und in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. — Ein billiger Kopalfirnis wird erhalten, wenn man gepulverter Kopal mit Ammoniakflüssigkeit so übergießt, daß dadurch nach einiger Zeit ein dicker Brei entsteht; dieser wird bei gelinder Wärme ausgetrocknet, der Kopal aufs neue gepulvert, noch mehr ausgetrocknet und mit rektifiziertem Terpentinöl und etwas venetianischem Terpentin anhaltend geschüttelt. **(Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1849, 756.)**

Zur Herstellung eines klaren, schnelltrocknenden Kopalfirnisses schlug auch **Heeren** in **Polyt. Zentr.-Bl. 1854, 43** vor, ein Gemenge von 60 Tl. Weingeist, 10 Tl. Äther und 40 Tl. Terpentinöl auf 60 Tl. westindischen Kopal einwirken zu lassen.

Der ostindische und afrikanische Kopal löst sich auch in 360° heißem, siedendem Paraffin und ist dann nach Entfernung des letzteren in gepulvertem Zustande in Alkohol, Äther und Terpentinöl sehr leicht löslich. **(Elsners Chem.-techn. Mitt. 1864/65, S. 117.)**

Nach **D. R. P. 123 147** erzeugt man einen Kopallack, der sich zu 30% in absolutem Alkohol löst, durch Verschmelzen von 50 Tl. Manillakopal mit 100 Tl. kochendem Leinöl, das man in kleinen Partien zusetzt. Nach einigen Minuten fortgesetzten Kochens entfernt man das Feuer, läßt etwas abkühlen, verdünnt mit 150 Tl. Terpentinöl und koliert.

Billige Kopallacke erhält man nach **D. R. P. 160 791** durch Lösen von 20 kg Manilakopal in 9—10 kg Terpineol unter Zusatz von 20 Tl. 95proz. Alkohol bzw. gewöhnlichem Terpentinöl. Einen fetten Kopallack stellt man her aus 17 kg Kaurikopal, 18 Tl. Terpineol, 9 kg Leinölsäure, 11 kg gekochtem Leinöl und 33 kg Terpentinöl. Das Harz muß stets fein gepulvert sein und wird, je nach seiner Härte, bei Temperaturen bis zu 300° (im Autoklaven) gelöst.

Über das Lösen von Kopal und Bernstein siehe auch **D. R. P. 3678.**

Zur Herstellung eines festen Lackes vermahlt man nach **D. R. P. 23 787** ein Gemenge von Sandarak, Kopal und Nigrosin (Teerfarbstoff) in trockenem Zustande, verreibt das Pulver mit einer Emulsion aus Ricinusöl und Wasser, trocknet, schmilzt die Stücke entweder vor dem Gebrauch und streicht den Lack mit einem mit Spiritus befeuchteten Pinsel auf, oder schabt die Masse in Stückchen und löst diese in Spiritus.

133. Kopallacke ohne Alkohol.

Nach **M. Ragg** sind die fetten Kopallacke sauere Glyceride der unbekannten Linokopalsäuren oder diese selbst, wenn bei der Herstellung des Lackes Leinölsäure verwandt wurde. **(Farbenztg. 1921, 2335.)**

Roher Kalkuttakopal liefert, wie **H. Violette** feststellte, mit $^1/_3$ Leinölfirnis und $^2/_3$ Terpentinöl im Autoklaven auf 350—400° erhitzt, ohne Verlust an Substanz, einer fetten Firnis, der sich wegen seiner schönen, schwachgelben Färbung und weil er ganz klar ist, zu den feinsten Anstrichen eignet. Der Druck steigt im Apparat bis zu 20 Atm. Auch beim Erhitzen des Kopals für sich allein ohne Lösungsmittel auf 350—400° verliert er nichts an Gewicht und erlangt die Eigenschaft, sich schon in der Kälte in organischen Lösungsmitteln zu lösen. **(Journ. f. prakt. Chem. 99, 473)**

Zur Herstellung von Kopallack verschmilzt man nach **G. Hoedfield, Dingl. Journ. 196, 483** Kopal mit Leinölfirnis und verdünnt nun mit der doppelten Menge Terpentinöl als sonst üblich ist. Dann leitet man Luft ein, wobei der Sauerstoff unter dem Einfluß des Terpentinöles die schnellere Trocknung des Öles bewirkt, destilliert die Hälfte des Terpentinöles wieder ab und erhält einen schnelltrocknenden Lack von besseren Eigenschaften als bei der gewöhnlichen Lackbereitung.

Zur Herstellung von Firnis kocht man geschmolzenen Kopal mit Leinölfirnis und setzt ihm nach **D. R. P. 12 497** die doppelte Menge von Terpentinöl zu, das man vorher durch Schütteln mit Bleiglätte oder Braunstein oxydiert hat.

Über Herstellung eines als vorzüglich bezeichneten Lackes durch Verschmelzen von 8 Tl. weißem Kopal, 2 Tl. Copaivabalsam und 6 Tl. venetianischem Terpentin siehe **Polyt. Zentr.-Bl. 1856, 256.**

Vgl. auch die Darstellung eines farblosen Kopalfirnisses aus $^1/_2$ Tl. Kopal, 3 Tl. Terpentinöl, $^1/_2$ Tl. Leinölfirnis und $^1/_2$ Tl. Glaspulver nach **Dingl. Journ. 155, 237.**

Nach **D. R. P. 229 145** stellt man Lösungen von harten und halbharten Kopalen in trocknenden Ölen dadurch her, daß die Harze zunächst in einer Mischung von Naphthalin und Harzöl bei 215—265° unter Druck aufgelöst werden. Man entfernt die Lösungsmittel und setzt dem Rückstande bei 250—280° Leinöl zu. Durch Hinzufügung von Terpentinöl und Trockenmitteln erhält man die Lacke. Man verwendet z. B. 2 Tl. Naphthalin und 1 Tl. Harz- oder Kopalöl, destilliert das Gemenge und erhält bei 270—280°, also bei Temperaturen, bei denen die Lacke gekocht werden, eine Mischung, die unter gewöhnlichem Atmosphärendruck Manila-, Kauri- und manche Kongoharze löst, während zur Bereitung der Lösungen von Kamerun-, Angola-, Benguela-, Akkra-, Madagaskar-, Zansibar- und anderen Kopalen ein Druck von 1,5—2,5 Atm. und eine Temperatur von 240—265° nötig sind. Die auf beiden Wegen gewonnenen Harzlösungen zeichnen sich durch besondere Helligkeit aus.

Das Naphthalin scheint besonders geeignet zu sein Kopal zu lösen, denn man kann schon nach einstündiger Behandlung des Harzes mit geschmolzenem Naphthalin bewirken, daß glatte Lösung des so vorbereiteten Kopals in dem trocknenden Öle erfolgt. Das Naphthalin wird nachträglich abdestilliert und kann wieder verwendet werden. Es hat als beständiger Stoff von niederem Schmelzpunkt nach **C. Smith** und **G. de Pierres, Chem.-Ztg. 1912, 1188,** den Zweck, die einzelnen Harzteilchen beim Schmelzen der Harze (zur Herstellung von Firnissen) vor Überhitzung zu schützen und gleichzeitig durch Lösung der löslicheren Harzbestandteile die Lösung der weniger löslichen zu bewerkstelligen.

Zur Herstellung von Kopallack erhitzt man Kopalharz mit einer erheblich geringeren als der üblichen Menge Lösemittel unter höchstens 17 Atm. Druck und treibt gleichzeitig fortschreitend Lösungsmittel ab, um eine möglichst konzentrierte Lösung zu erhalten, die nach dem Erkalten oder bei geeignet niedriger Temperatur durch Zusatz von Terpentinöl in den Firnis übergeführt wird. Als Lösungsmittel nimmt man Erdöl- oder Ölschieferdestillationsprodukte, die wirksamer und billiger sind als das sonst verwendete Terpentinöl, sich nicht zersetzen, keine schädlichen Nebenprodukte bilden und nur zum kleinsten Teil in der Kopallösung zurückbleiben. **(D. R. P. 232 405.)**

Zur Herstellung von Öllacken aus Kopalharz und fetten Ölen mischt man 20 kg Manilakopal mit 20 kg Leinöl, erhitzt auf 100—150°, setzt dann etwa 200 g Schwefel oder Selen zu und erhitzt auf 300—320°, bis die Lackbildung beendet und eine gleichförmige Masse entstanden ist, die man nach der Abkühlung mit Terpentinöl verdünnt und mit Farbe anreibt. Das sog. Ausschmelzen der zunächst unlöslichen Kopale wird nach diesem Verfahren, ebenso wie die sog. Fladenbildung, die sonst beim Mischen des Kopals mit dem Öl eintritt, vermieden. Mit diesem Mittel hergestellte Anstriche erhärten rasch, springen nicht ab, lassen sich mit Seifenwasser waschen und sind widerstandsfähig gegen saure Dämpfe. **(D. R. P. 282 959.)**

Ein dem „Ripolinlack" ähnliches Produkt gewinnt man nach **Techn. Rundsch. 1909, 454** durch Verkochen von Dicköl (aus je 20 kg Lein- und Holzöl hergestellt) mit 10 kg Brasilkopal

bei 280°, worauf man nach dem Abkühlen auf etwa 160° 50 g Schwefelblumen, 40 g Paraffin, 110 g Kautschuklösung, 60 g Mirbanöl und je 6 kg Terpentinöl und Benzin hinzufügt.

Über Löslichmachen von Kopalen durch Erhitzen in einem abgeschlossenen Kessel unter Verdichtung und Zurückleitung der flüchtigen Kohlenwasserstoffe siehe **D. R. P. 188 270.**

Nach einem Referat in den **Techn. Mitt. f. Mal. 28, 9** verflüssigt man den Kopal zur Herstellung von Lacken bei möglichst niedriger Temperatur und verkocht ihn dann bei höheren Hitzegraden mit Ölgemischen oder man schmilzt den Kopal aus, filtriert ihn, läßt ihn erkalten und setzt das erhaltene lösliche Kopalkolophonium den kochenden Ölen zu. So bereiteter Lack gewinnt beim Lagern durch Aufnahme von Sauerstoff eine größere Trockenkraft, neigt jedoch zum Vergilben, wenn man diese Sauerstoffaufnahme schneller, also z. B. mittels durchgeblasener Luft, erzielen will.

Der Lack des **A. P. 1 499 919** besteht aus 25—55 Tl. Kopal 5—35 Tl. Harz, 10—40 Tl. Füllmasse und 10—35 Tl. Öl.

Weitere Vorschriften zum Lösen von Kopal und zur Herstellung guter Kopallacke finden sich in **Farbe und Lack 1912, 278.**

134. Bernstein- Sandarak- und Dammarlacke.

Ebenso wie der Kopal müssen auch andere fossile Coniferenharze zur Erhöhung ihrer Löslichkeit geschmolzen werden. Das bei dem Schmelzprozeß z. B. des Bernsteins als Bernsteinkolophonium zurückbleibende Produkt ist in Leinöl und allen Lack- und Firnislösungsmitteln leicht löslich.

Bernstein gibt einen wesentlich besseren Lack als Kopal, doch bereitet es Schwierigkeiten die Bernsteinabfallschmelze völlig klar zu erhalten. Nach **D. R. P. 21 909** verdünnt man zu diesem Zweck den mit Öl versetzten geschmolzenen Bernstein in einer besonderen Apparatur stark mit Terpentinöl, klärt und destilliert das Terpentinöl dann wieder ab.

Zur Herstellung von Bernsteinlack verwendet man nach **D. R. P. 6822** ein Gemenge von 25 Tl. Leinölfirnis, 25 Tl. Bernsteinkolophonium und 50 Tl. Terpentinöl unter evtl. Zusatz von 30 Tl. geschmolzenem Kopal und 30 Tl. Terpentinkolophonium. In der Schrift ist auch die zugehörige Apparatur zur Herstellung des Lackes beschrieben.

Statt Harze, wie Bernstein und Kopal, um sie in der Lackfabrikation verwenden zu können, zu schmelzen, ehe sie in Leinöl und Terpentin gelöst werden, verwendet man nach **D. R. P. 84 146** zur Lösung der Harze die gleiche Gewichtsmenge Dichlorhydrin oder Epichlorhydrin unter Zusatz von ebensoviel Alkohol und erwärmt bis zur völligen Lösung. Diese Lösung gibt nach Zusatz von 10—15% Leinölsäure oder Ricinusöl einen Lack, der sich durch Helligkeit auszeichnet und ohne Anwendung von Porenfüllern auf Naturholz einen rasch trocknenden, schleifbaren und polierbaren Überzug liefert.

Ein schnelltrocknender Bernsteinlack wird nach **D. R. P. 92 170** erhalten durch inniges Vermahlen von Bernsteinstaub mit $^1/_3$ seines Gewichtes Stearinsäure in einem schließlich erwärmten Kollergang. Den erhaltenen zähen Teig erhitzt man etwa 2 Stunden mit $^1/_3$ seines Gewichtes Benzin, setzt dann die Hälfte des Gewichtes der Masse gekochtes Leinöl hinzu und leitet durch die später beliebig färbbare Masse so lange Luft durch, bis der gebildete Lack schnell und fest trocknet.

Zur Herstellung der Lösungen von Kopal und Bernstein in Leinöl löst man die Harze nach **D. R. P. 165 008** zuerst in Naphthalin durch Erhitzen unter Druck bei 250—290°, setzt dann Leinöl zu und destilliert das Naphthalin ab. Das Verfahren gestattet die Lösung der Hartharze ohne vorhergehende Schmelzung und führt zu hellfarbigen, dauerhaften und glänzenden Lacken. (Siehe vorst. Kapitel.)

Zur Herstellung von Lacken aus Bernsteinabfällen verarbeitet man das bisher als wertlos angesehene, bei der Behandlung der Bernsteinabfälle mit Chloroform gewonnene gereinigte γ-Harz nach der Abtrennung des α- und β-Harz in der für die Herstellung von Lacken üblichen Weise und erhält so einen wesentlich härteren Lack als aus gewöhnlichen Abfällen. **(D. R. P. 168 525.)**

Ein Terpentinöllack, dem besonders gute Eigenschaften nachgerühmt wurden, bestand aus einer Lösung von 1 Tl. Bernstein, 2 Tl. Mastix, je 2 Tl. Animeharz und Sandarak, der man nach erfolgter, am besten unter dem Einfluß der Wärme des direkten Sonnenlichtes bewirkter Verflüssigung vor der Filtration noch 3 Tl. venezianischen Terpentin und 4 Tl. Glaspulver zusetzte. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1868, 1175.)**

Die Herstellung von Bernsteinfirnis ist ferner in **Bayer. Kunst -u. Gew.-Bl. 1852, 125** beschrieben.

Die ausführliche Beschreibung zur Herstellung von Sandarak- Bleiweiß- Sprit- oder Terpentinöllacken von **Lüdersdorff** findet sich in **Pharm. Zentrh. 1875, 242.**

Über die Eigenschaften verschiedener Sorten von Dammarharz siehe die Tabellen von **Ch. Coffignier** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 45.**

Man löst dieses häufig mit dem Manilakopal verwechselte Harz entweder in Terpentinöl (Dammarlack zum Firnissen von Bildern) oder in Benzol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff usw. Über die Vorzüge der Dammarlacke, die besonders in ihrer großen Widerstandsfähigkeit gegen

Witterungseinflüsse, scharfe Beizen usw. bestehen, und die Herstellung dieser Lacke als vollwertigen Ersatz der bisher verwendeten Japan- oder Emaillacke siehe **Farbe und Lack 1912, 288.** Besonders hervorgehoben ist die starke Trockenfähigkeit dieser Lacke bei Verwendung heller, reiner und wasserfreier Harze. Allerdings laufen die Lackoberflächen leicht blau an und neigen zum Klebrigwerden, da das Dammarharz bei Körpertemperatur weich wird und seiner Klebrigkeit wegen sogar als Zusatz zu Heftpflaster-Streichmassen Verwendung findet. Erst durch Härtung mit Kalk verliert das Harz, ebenso wie das ebenfalls leicht klebende Kolophonium, diese unerwünschte Eigenschaft.

Zur Herstellung eines guten Dammarlackes kocht man nach **Papierztg. 1912, 157** 50 g pulverisiertes Dammarharz mit 60 ccm bestem Terpentinöl und 1—2 g venezianischem Terpentin in einem Emailgeschirr unter beständigem Umrühren, bis die Menge zu steigen beginnt, und füllt den Lack in gut verschließbare Blechflaschen.

Die Herstellung und Anwendung des Dammarfirnisses beschreibt in ähnlicher Weise schon **J. Miller** in **Dingl. Journ. 128, 58.** Er kocht das Harz mit Terpentinöl in einem offenen Gefäß oder löst scharf getrocknetes, also völlig wasserfreies Harz in kaltem Terpentinöl und erhält einen völlig klaren, durchsichtigen Firnis, der nach der evtl. Filtration ausgezeichnete Eigenschaften besitzt. Wenn die Harzlösung eine zähere Konsistenz erhalten und elastisch bleiben soll, so setzt man ihr vor dem Kochen 2—3% gewöhnliches, gut gebleichtes Leinöl zu. Soll der durch Verkochen des Harzes mit der $1^1/_2$fachen Menge Terpentinöl erhaltene Lack noch härter auftrocknen, so wird er mit fettem Kopalfirnis aus Kopalpulver und hellstem Leinölfirnis versetzt.

Zur Herstellung von Gemäldelack löst man 2 Tl. Dammarharz, 0,3 Tl. Bernstein und etwas Leinöl in warmem Alkohol und filtriert nach erfolgter Lösung. Bei vergoldeten Gegenständen wird dem Lack eine sehr geringe Menge Curcuma, Saffran oder eines gelben Teerfarbstoffes hinzugesetzt. **(Polyt. Notizbl. 1849, 64.)**

Zur Herstellung eines wasserhellen, transparenten Dammarlackes löst man 10 Tl. des Harzes nach **Farbe und Lack 1912, 312** in 4 Tl. Terpentinöl bei 130° und verdünnt diese Lösung bei einer Temperatur, die unterhalb 80° liegt, abermals mit Terpentinöl.

Um auch aus harten Gummiharzen Ölfirnisse herstellen zu können, benutzt man nach **D. R. P. 71 245** die Eigenschaft der weichen und leichtlöslichen Gummiharze, die Lösung der härteren zu erleichtern. Man löst z. B. 0,45 kg Dammarharz in Leinöl, vermischt mit 7 kg Kauriharz und der erforderlichen Menge Leinöl und erhitzt auf 150—230°.

Nach **Techn. Mitt. f. Mal. 1890, 159** versetzt man zur Herstellung eines Dammarlackes die Lösung einer Schmelze von 8 kg mit Terpentinöl befeuchtetem Dammarharz und 125 g Soda in 5 kg Terpentinöl mit 200 g Sandaraklösung.

Eine Lösung von 1 Tl. Dammar in 10 Tl. Benzol ist im Handel unter dem Namen Krystallfirnis bekannt. **(Freie Künste 1902, 221.)**

Nach **Phot. Chronik 1894, 843** wird ein Dammarbilderlack erhalten durch Lösen von 20 Tl. des Harzes und 150 Tl. Kollodium in 180 Tl. Aceton.

Statt der üblichen feuergefährlichen Harzlösungsmittel (z. B. Aceton oder Benzin) verwendet man nach **D. R. P. 268 404** besser die cyclischen Ketone, z. B. 60 g Cyclohexanon für 20 g Dammar. Die erhaltenen Lösungen lassen sich direkt als Lacke verwenden, besonders wenn man ihnen zur Herabsetzung der Sprödigkeit Leinöl zusetzt.

Zur Herstellung heller Lacke löst man Hartharze nach **D. R. P. 129 677** in fetten Säuren (Palmitin-, Stearinsäure) durch Erhitzen und treibt die Säuren nachträglich durch Destillation im Vakuum wieder ab. Die Hartharze sollen durch diese Behandlung die Fähigkeit erlangen, in Lacklösungsmitteln vollkommen löslich zu werden.

Zur Herstellung von fetten Lacken löst man Kopal oder Bernstein nach **D. R. P. 145 388** in Palmitinsäure und setzt sodann die üblichen Trockenmittel, trocknenden Öle und Verdünnungsmittel zu.

135. Kunstharzlacke.

Eine zusammenfassende Darstellung über die Verwendung der Phenol-Formaldehydharze in der Lackindustrie bringt **E. Andés** in **Kunststoffe 9, 101, 119** u. **133.**

Die aus Phenolen und Formaldehyd erhaltenen löslichen Kunstharze eignen sich ausschließlich zur Herstellung von Spirituslacken und erhärten dann besonders auf Holz gestrichen wie Naturharze, zeigen jedoch die unangenehme Begleiterscheinung des Nachdunkelns in dem Sinne, als helle Farbtöne rötlich und gelbe rubinrot werden. Als Metallackbestandteile kommen die Kunstharze wegen ihrer starken chemischen Wirksamkeit nicht in Betracht, doch sind sie für viele Verwendungszwecke als Schellackersatz u. dgl. geeignet. **(H. Kühl, Kunststoffe 5, 196).**

Die Tatsache, daß einige Formolite, die an sich hart sind, lange weich bleibende Schichten liefern, läßt sich dadurch erklären, daß sich unter dem Einfluß der in verschieder hohem Maße lösend wirkenden Mittel, besonders des Benzols und seiner Homologen gelartige Schichten bilden, die die Lösungsmittelreste nur schwer abgeben. In **Farbenztg. 25, 668** bespricht **H. Wolff** diesen Mißstand ausführlich und erörtert die Möglichkeit der Vermeidung solcher weichbleibender Schichten.

Zur Bereitung eines zum Lackieren von Gegenständen aus Holz, Metall usw. verwendbaren Lackes löst man das nach **D. R. P. 280 595** (Benzylchlorid-Kunstharz) erhaltene Produkt mit oder ohne Zusatz von Farbstoffen usw. in Tetrachlorkohlenstoff. **(D. R. P. 280 377.)**

Zur Herstellung eines Kunstharzlackes erhitzt man 100 Tl. irgendeines, z. B. des nach **D. R. P. 281 939** erhaltenen öllöslichen oder eines anderen durch Kondensation von Kresolen und Formaldehyd wie üblich erhaltenen schmelzbaren Kunstharzes mit 40 Tl. Kolophonium oder anderen Kunst- oder Naturharzen (Kopal), auch im Gemenge mit fetten Ölen oder Ölsäuren, auf 180 bis 200°, bis der Phenolgeruch fast völlig verschwunden und eine klare Harzmasse entstanden ist. Man erhitzt nun dieses Produkt weiter mit 70 Tl. Leinöl allmählich bis auf 260°, dann schnell auf 300—320° und unterbricht die Reaktion, wenn plötzlich heftiges Schäumen eintritt und eine Probe mit Terpentinöl, Benzin oder einem anderen Lackverdünnungsmittel keine Ausscheidung mehr gibt. Nach dem Abkühlen fügt man noch 80 Tl. Standöl hinzu, erhitzt kurz auf 280° und vermischt das Produkt zur Bildung des unverändert haltbaren Lackes bei 150° mit 100 Tl. Lackbenzin, das 20% Terpentinöl enthält. Außer dem Leinöl eignet sich zu dem Prozeß auch das chinesische Holzöl, außer dem Kolophonium auch Cumaronharz oder Kopal, besonders letzterer, da das sonst so schwierige Ausschmelzen dieses Harzes sich bei Gegenwart der Phenolharze wesentlich schneller und einfacher vollzieht. **(D. R. P. 289 968.)**

Zur Herstellung von Lack oder Firnis aus Kondensationsprodukten von Phenol und Formaldehyd verwendet man als Lösungsmittel solche Mischungen von Alkohol oder Aceton mit Benzol oder seinen Homologen, daß diese Lösungen mit Wasser Gemische von niedrigstem Siedepunkt bilden. Man erreicht so, daß das immer nur in geringen Mengen vorhandene oder angezogene Wasser beim Verdunsten mit geringen Mengen der beiden anderen Komponenten weggeht, während bei Verwendung von Alkohol allein als Lösungsmittel dieser verdunstet und das Wasser zurückbleibt. **(D. R. P. 286 568.)**

136. Spiritus-(Schellack-)lacke: Literatur, Allgemeines, Herstellung, Anwendung.

Rebs, H., Die Spirituslackfabrikation. München 1906.

Die Herstellung der Spritlacke und alkoholischen Schellacklösungen beschreibt **F. Daum** in **Seifens.-Ztg. 1912, 641** u. **665.** Es finden sich Angaben über die Lösung des Schellacks in kaltem oder heißem 90—95 proz., mit Terpentinöl oder mit Lack denaturiertem Alkohol, über die Klärung der Lösungen und ihre Anwendung als Tauchflüssigkeiten zum Lackieren von Massenartikeln oder als Streichlacke.

In **Seifens.-Ztg. 1913, 590** findet sich eine umfassende Abhandlung von **O. Prager,** über Spirituslacke, ihre Fabrikation und Verwendung auf deren Einzelheiten hier besonders verwiesen sei, da diese Arbeit alles Wissenswerte über diese Lackarten enthält.

Beiträge zur Analyse von Spritlacken liefert **H. Wolff** in **Farbenztg. 18, 856, 910** u. **950.**

Zur Feststellung, wie Harze in alkoholischen Lösungen sich auf den verschiedenartigsten Unterlagen (Glas, Blech, Holz, Papier, Leder) verhalten, stellte **E. Prager** diese Lösungen aus alkohollöslichen Harzen her und beobachtete die Beschaffenheit der Lackierung gleich nach dem Eintrocknen und dann nochmals 24 Stunden später. Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß nicht immer und überall die teuerste Harzgattung die besten Resultate liefert. **(Seifens.-Ztg. 42, 218.)**

Man muß unterscheiden zwischen Spiritusgrundlacken, die man durch Auflösen von Harzen in Spiritus herstellt und Spiritusdecklacken, die man durch feines Vermahlen von Erdfarben mit jenen Spiritusgrundlacken erhält. Je nach der Anwendungsart und der Dekorationswirkung zerfallen diese Spiritusdecklacke, die überall da angewendet werden, wo es sich um schnelles Trocknen handelt, in Patinafarben, Glasuren, Fußbodenlacke, Emailfarben, Lederlacke, Modell- und Maschinenglasuren, Schulwandtafellacke usw. Die in Betracht kommenden Erdfarben sind: Lithopon, Ruß, Ultramarin, Pariserblau, Zinkgelb, Ocker, Satinocker, Zinnober, Manganbraun, Umbra, Terra di Siena und die Chromfarben Rot, Grün, Orange und Gelb. **(F. Zimmer, Farbenztg. 22, 264.)**

Die Spirituslacke sind von allen Überzugsschichten am einfachsten herstellbar. Man erhält sie durch Einrühren des geschmolzenen Harzes in technischen Sprit (nur anwendbar bei Weichharzen oder Kolophonium) oder in der Weise, daß man die pulverisierten Harze durch Rühren oder Schütteln in Spiritus löst. Der Typus eines Spirituslackes ist eine Auflösung von Schellack in etwa der vierfachen Menge Spiritus.

Ungebleichter Schellack ist für hellere und transparente Farben nicht zu gebrauchen, weil er die Farbe sehr beeinträchtigen würde, bei Mineralfarben jedoch kann er mit Vorteil in Anwendung kommen. Zur Bereitung farbiger Lacke, die zum Färben von Papier, Leder, Holz, Glas usw. dienen sollen, läßt man gebleichten Schellack mit 98grädigem Alkohol übergossen, in gut verschlossenen Flaschen bei einer Temperatur von 25—30° etwa 8 Tage stehen und schüttelt täglich zwei- bis dreimal gehörig um, ohne den Verschluß zu öffnen. Darauf verdünnt man mit Alkohol, bis man eine ganz dünnflüssige Lösung des Harzes hat, und filtriert am besten durch ein Filter von Glaswolle. Läuft die Lacklösung nicht klar ab, so wird nochmals filtriert, bis sie vollständig klar ist. Darauf destilliert man im Wasserbade den zur Verdünnung zugesetzten Alkohol so weit ab, bis der Lack die gewünschte Konzentration hat. Er wird sofort in gut verschlossenen Flaschen aufgehoben und nun mit der alkoholischen Lösung des Teerfarbstoffes vermischt.

Nach anderen Angaben löst man Schellack oder überhaupt spritlösliche Harze in kaltem Spiritus und unterstützt den Lösevorgang durch Rühr- oder Rüttelwerke, da der heiße Alkohol außer den Harzen auch die Verunreinigungen löst, die dann beim folgenden Filtrieren die Filtertücher verstopfen. Der Alkohol gelangt in einer Stärke von 90—95% zur Anwendung und wird zweck-

mäßig mit jenen Stoffen denaturiert, die auch zur Herstellung des Lackes verwendet werden. Die Harze müssen, abgesehen von Blätterlack, vor dem Lösen fein pulverisiert werden. Die Farbstoffe setzt man erst nach dem Filtrieren zu. Zahlreiche Spirituslacke werden durch Lagern geklärt, doch bleiben auch dann noch Wachse in Lösung, die den Lack zwar leicht trüben, ihn jedoch haltbarer und widerstandsfähiger machen. Das Körnigwerden von Harzlackschichten rührt meistens daher, daß der Lack nicht genügend Zeit zum Reifwerden hatte, bei Spirituslacken liegt häufig nicht genügend feine Mahlung des Schellacks vor. Es empfiehlt sich bei Herstellung von Spirituslacken nur das beste Material, besonders reinsten Schellack, zu nehmen, da diese Mehrausgabe durch die Ersparnisse an Zeit und Filtermaterial reichlich aufgewogen wird. (**F. Daum, Farbenztg. 39, 641** u. **665.**)

Über das Klären weingeistiger Schellacklösungen, besonders mit Benzin oder Petroläther, siehe **D. Ind.-Ztg. 1875, Nr. 18.**

Der Spirituslack dient als solcher oder nach Zusatz verschiedener verbilligender oder die Geschmeidigkeit erhöhender Stoffe in gefärbtem oder ungefärbtem Zustande als schnelltrocknendes und isolierendes Grundmaterial, zum Vorstreichen von Aststellen, Harzgallen, Teer- oder Petroleumflecken und als Lackanstrich nicht nur auf Holz, sondern auch auf trockenem Zement. Poröse Gegenstände, besonders weißes Holz, müssen vor Auftragung des Lackes mit einem guten Firnis überzogen werden, da sonst der leichtflüssige Farblack vollständig aufgesogen wird und eine sehr große Menge erforderlich wäre, um einen glänzenden Farbüberzug zu erhalten. Wenn man die farbigen Spritlacke auf sehr glatten Gegenständen, wie Glas, Porzellan oder poliertes Metall auftragen will, so ist ein Zusatz von Borsäure zu empfehlen, jedoch darf die angewandte Menge $^1/_2$% vom Gewichte des Lackes nicht übersteigen. Mit bestem Lithopon, nicht aber mit reinem Blei- oder Zinkweiß verrieben, erhält man gutdeckende, schnelltrocknende Grundieranstriche, während farblose helle Lacke besonders zum Lackieren von Metallen und als Überzugsmittel z. B. zur Verhütung der Oxydation des Schlagmetalles dienen.

Als Metallack hat der Schellacklack seit dem erfolgreichen Vordringen des Zaponlackes an Bedeutung verloren, doch wird er für Hutlacke, Möbelpolituren und in der Sprechmaschinenindustrie vielfach verwendet und dient in Form des Eisessig-Ausfällungsproduktes als sog. säurefreier Schellack in alkoholischer Lösung besonders zum Lackieren von Nahrungsmitteln und zum Appretieren von Verbandgaze. (**F. Daum, Seifens.-Ztg. 38, 1145** u. **1177.**)

137. Brillant- und Matt-Spritlacke. Ersatzprodukte.

Die mit Hilfe von Teerfarbstoffen hergestellten durchscheinenden sog. Brillantlacke müssen nach **R. Kayser, Mitt. d. bayer. Gew.-Mus. 1884, 161** aus möglichst hellem, am besten gebleichtem Schellack hergestellt werden. Ebenso müssen die verwendeten spritlöslichen Teerfarbstoffe völlig rein sein und werden zweckmäßig vor ihrer Verwendung in konzentriert weingeistiger Lösung wiederholt filtriert und dann der Schellacklösung zugesetzt, bis ein Probeanstrich die gewünschte Farbstärke zeigt. Bei weitem seltener als mit Teerfarben werden die Spirituslacke mit Erdfarben gefärbt, da sie mit diesen Farben wohl größere Deckkraft erlangen, wogegen ihr Glanz und ihr Feuer stark leiden. Dementsprechend werden Lithopone, Rußfarben, Ocker, Chromgelb, Baritgelb, Zinnober, Eisenrot, Ultramarin, Chromgrün, Umbra, Kasselerbraun usw. hauptsächlich den Bohnermassen und stark deckenden Fußbodenfarben oder Metallacken beigesetzt, während man für feine Lackarbeiten ausschließlich Teerfarbstoffe verwendet.

Beim Ausbleichen der mit alkohollöslichen Teerfarbstoffen gefärbten Spirituslackschichten unter dem Einfluß des Lichtes ist die Art des betreffenden Harzes von großer Bedeutung. Elemi und Mastix wirken in dieser Hinsicht am stärksten, Schellack und Myrrhe am schwächsten und Sandarak, Kolophonium und Dammar halten die Mitte. Vermutlich ist die Ursache dieser entfärbenden Wirkung der Harze in ihrer Fähigkeit begründet, mehr oder weniger Ozon zu entwickeln, doch spielen auch physikalische Gründe, besonders die Absorption der Lichtstrahlen in den verschiedenartigen Harzschichten eine bedeutende Rolle. (**M. R. Namias**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 111.**)

Alle Spirituslacke sind in dem Sinne mager, als sie hart und spröde eintrocknen und an der Oberfläche splittern, wenn ein scharfer mechanischer Druck auf sie ausgeübt wird. Sie werden fetter, wenn man ihnen Sandarak und Mastix zusetzt, ebenso wie man einen Öllack fetter macht und die zu bestreichenden Oberflächen durch Zusatz von Lein- oder Standöl zu der Lackmasse dichter gestaltet. Um Spirituslacke elastisch zu machen, setzt man ihnen in neuerer Zeit statt der früher viel verwendeten Weichharze Ricinusöl, geringe Mengen von Ölsäure, ferner Leinölfettsäure oder Holzölfettsäure zu; um das Haften der Spirituslacke an Metallflächen zu vergrößern, erhalten die Lacke einen Zusatz von $^1/_2$—1% Borsäure, und um schließlich nicht hochglänzende, sondern matte Lackierungen zu erzielen, geht man bei Herstellung der Spirituslacke entweder vom Akaroidharz aus oder man versetzt den Lack mit Wasser, Soda oder Boraxlösung, Fett, Celluloidlösung, Benzol, Dichlorbenzol, Terpentinöl, Kautschuk oder auch mit leichten voluminösen Substanzen, wie Lampenruß, Stärkemehl oder evtl. auch Bimsstein. Zur Erhöhung der Löslichkeit eines Harzes, besonders des Kopals, in Spiritus setzt man dem Gemenge etwas Campher zu. (**O. Prager, Seifens.-Ztg. 1913, 590 ff.**)

Als Trockenmittel werden Spirituslacken hauptsächlich Magnesiumresinate zugesetzt, da sie alkohollöslich sind.

Spiritusmattlacke werden im allgemeinen hergestellt durch Ersatz eines Teiles des Schellacks durch Sandarak oder durch Verwendung von Körperfarben statt der Teerfarben. Nach

einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 986** trocknet jedoch auch eine Spiritusschellacklösung (1 : 4) matt ein, wenn man ihr 3% Borsäure und 1% Naphthalin zusetzt und das Produkt mit Teefarbstoffen färbt.

Andere Mattierungsmittel sind außer der Stärke, die man in der Menge von 30—40 Vol.-% zusetzt (**D. R. P. 165 141**) auch noch Speckstein, Kreide (sie ist in dem englischen Mattierungspräparat „Whiting" enthalten) und Kautschuk, den man nach **H. Hillig,** Techn. Anstriche, Hannover 1908, 62, in der Weise verwendet, daß man ein Gemenge von 2 Tl. Leinölfirnis, 1 Tl. harzsaurem Manganoxyd und 2 Tl. einer Kautschuklösung in Terpentinöl (1 : 10) auf 120° erhitzt, nach dem Abkühlen auf 80° mit der siebenfachen Menge einer 40—50 proz. alkoholischen Schellacklösung versetzt und schließlich noch ein Gemenge von 5 Tl. gebleichtem Leinöl und 1 Tl. Kopaivabalsam zufügt. Diese Masse wird mit weichem Pinsel auf Holz aufgetragen und soll eine gleichmäßig matte Oberfläche ergeben.

Schließlich wären noch die mechanischen Mattierungsmittel für angestrichene Oberflächen zu erwähnen. So kann man z. B. eine frische Lackschicht durch Bestreuen mit feinstem Sand oder zur Herstellung schwarzer Oberflächen mit Kohlenpulver mattieren, oder man kann zu demselben Zweck einen trockenen Ölfarbenanstrich mit saurer Milch oder Mehlkleister bestreichen, worauf man mit der Tupfbürste bearbeitet, bis die erwünschte Mattierung erreicht ist.

Als Mattierungsmittel für glänzende Lackfarben eignet sich nach **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1910, 358** neben dem Wachs vor allen Dingen die Bologneser Kreide, die man zweckmäßig zum Gebrauch mit Firnis anreibt und in einem gut schließbaren Behälter verwahrt. Man darf nicht zuviel (etwa 5—10 g auf 200 g heller bzw. dunkler Farben) verwenden, da sonst die Farben stumpf und kraftlos werden.

Zur Mattierung von Lacküberzügen überstreut man die noch feuchte Lackschicht nach **D. R. P. 250 838** mit leicht flüchtigen oder löslichen Mehl- oder Puderstoffen, die man nach dem Trocknen verflüchtigt oder weglöst, so daß eine rauhe Oberfläche hinterbleibt. Durch gleichzeitige Anwendung nichtflüchtiger oder unlöslicher Stoffe werden die Poren der matten Lackschicht teilweise ausgefüllt.

Als Ersatzprodukte für die Spirituslackfabrikation kommen an Stelle des Spiritus der Holzgeist, statt der ausländischen Weichharze (Galipot, Dickterpentin) das allerdings meist stark verunreinigte Fichtenscharrharz in Betracht, während man statt des Leinöles, das besonders zur Herstellung von Mattlacken dient, wohl das Spindelöl verarbeiten kann; mit diesem Zusatze muß jedoch sehr zurückgehalten werden, da die so bereiteten Lacke zum Ausschwitzen neigen. (**Farbenztg. 39, 21, 938.**)

Die Anstrich- und Überzugsmasse des **A. P. 1 408 325** besteht aus Harz, Terpentinöl, Äthylalkohol und Äthylacetat.

138. Sprit- und Wasserlacke, Herstellungsvorschriften.

Vorschriften zur Herstellung von Goldfirnissen (gefärbte alkoholische Schellacklösung) bringt **R. v. Pöppinghausen in Industrieblätter 1873, Nr. 35.** 4 Tl. Sandarak, 2 Tl. Mastix, 2 Tl. weißes Kolophonium und 1 Tl. Campher werden z. B. zerrieben, mit gestoßenem Glase vermischt, mit Weingeist übergossen und $^1/_4$ Stunde lang im Wasserbade digeriert; die Lösung wird heiß durch dicke Watte filtriert. Einen etwas härteren Firnis erhält man aus je 2 Tl. Schellack, Sandarak, Mastix, weißem Kolophonium und Campher mit 24 Tl. Weingeist. Der Campherzusatz erleichtert die Lösung des Schellacks.

Zur Herstellung von Lacken aus Gummiharzen setzt man den üblichen Lösungsmitteln der Lackfabrikation Terpineol oder das durch Einwirkung von Säuren auf Terpentinöl entstehende terpineolhaltige Produkt zu. Man erhält z. B. einen alkoholischen Manilalack aus 20 Tl. Manilakopal, 10 Tl. Terpineol und 20 Tl. 95 proz. Sprit; einen fetten Kaurilack aus 17 Tl. Kaurikopal, 18 Tl. Terpineol, 9 Tl. Leinölsäure, 11 Tl. gekochtem Leinöl und 33 Tl. Terpentinöl. (**D. R. P. 160 791.**)

Nach **D. R. P. 27 085** überzieht man Gegenstände, um sie gegen Säuren oder Feuchtigkeit zu schützen, zuerst mit einem Anstrich, der aus einer alkoholischen Lösung von Schellack und venezianischem Terpentin mit einem Zusatz von Kienruß besteht, worauf der noch nasse Anstrich mit Schellackmehl bestreut wird. Dieser Schellackpulverüberzug wird durch Einbringen des Gegenstandes in einen erhitzten Raum oder auch durch glühende Kolben usw. eingeschmolzen.

Einen tiefschwarzen Lack für Holz, Messing oder Leder erhält man nach **R. Böttger** durch Verreiben von 4 g Anilinschwarz, 60 Tropfen konzentrierter Salzsäure und 24 g Alkohol mit einer Lösung von 5—6 g Schellack in 100 g Spiritus. (**Dingl. Journ. 207, 176.**)

Ein auf kaltem Wege verwendbarer Tauchlack wird nach **Farbe und Lack 1912, 108** hergestellt durch Lösen von 50 Tl. Schellack, 7 Tl. venezianischem Terpentin und der nötigen Menge spirituslöslichen Nigrosins in 140 Tl. Spiritus, oder aus demselben Gemenge, in dem man die Hälfte des Schellacks durch 20 Tl. Sandarak und 10 Tl. Elemi ersetzt. Evtl. wird mit 1—$1^1/_2$ Tl Lavendelöl parfümiert.

Oder man löst zur Herstellung eines Spirituslackes 20 Tl. Schellack, 9 Tl. Gallipot und 1 Tl. venezianischen Terpentin durch öfteres Schütteln während 2—3 Tagen in einem warmen Raume in 100 Tl. 96 proz. Spiritus und filtriert den Lack durch feine, 5—6 fach gelegte Gaze. (**Mal.-Ztg. [Mappe] 31, 261.**)

Ein farbloser Isolierlack wird erhalten durch Auflösen von 16 Tl. blondem Schellack und 6 Tl. Sandarak in 75 Tl. 96proz. Spiritus; zur Erhöhung der Elastizität werden 3 Tl. durch Erwärmen verflüssigtem venezianischem Terpentin hinzugefügt. (Ref. in **Kunststoffe 1911, 119.**)

Als Isoliermittel sind höchstens reine Schellackspirituslacke verwendbar, nicht aber alkoholische Lösungen anderer Harze. (**Polyt. Notizbl. 1875, Nr. 10.**)

Unter Wasserlack versteht man eine wasserlösliche Verbindung zwischen Schellack und einem Alkali, also eigentlich eine Seife, in der die Ölsäure durch die Harzsäure des Schellacks ersetzt ist, die man dann durch das Alkali verseift. Die Wasserlacke (z. B. eine Lösung von Schelllack und Pottasche), besonders solche, die als Lederappreturen [417] Verwendung finden sollen, werden durch Zusatz von 1—2% Glycerin elastischer, doch muß das Glycerin völlig kalkfrei sein, da Kalk auch auf diese Seife zerstörend einwirkt. Bei Wasserlacken, die mit weichem Manilakopal an Stelle des Schellacks hergestellt wurden, empfiehlt es sich, an Stelle des Glycerins einen Zusatz von 1% Türkischrotöl zu geben.

Nach **C. Puscher, Dingl. Journ. 191, 174,** eignet sich eine Lösung von 3 Tl. blondem Schellack und 1 Tl. Ammoniak in 6—8 Tl. Wasser nicht nur zur Herstellung wasserdichter Anstriche und in Kombination mit einer Lösung von Kasselerbraun in Ammoniakwasser als wasserdichte braune Holzbeize, sondern man kann sie auch, mit Kreide verrieben, in der Fabrikation wasserdichter Tapeten oder mit Tinte oder Ruß gemengt zur Herstellung schwarzer Überzüge für Leder, Holz u. dgl. verwenden. Diese ammoniakalische Schellacklösung besitzt ferner ein großes Lösungsvermögen für verschiedene Teerfarbstoffe und kann dann, statt des bisher verwendeten Leimes, auch in der Dekorationsmalerei, im Buch- und Lithographiedruck usf. Verwendung finden.

Einen festhaftenden billigen Wasserlack (Ersatz für Spirituslack) erhält man nach **R. Kayer, Mitt. d. bayer. Gew.-Mus. 1883, 97,** durch Lösen von 30 Tl. weißem Schellack und 10 Tl. Borax in 200 Tl. Wasser. Man läßt erkalten, filtriert und setzt zur Erhöhung der Biegsamkeit etwas Glycerin und zur Färbung je nach Bedarf den betreffenden Teerfarbstoff zu.

Eine andere Anstrichs-, Überzugs- oder Farbmasse besteht aus einem mit Teerfarbstoffen gefärbten, in Wasser mit Hilfe von Borax und Alkali gelöstem Gummilack unter Zusatz von Aluminiummetallpulver. (**D. R. P. 73 266.**)

Vielseitigster Anwendbarkeit soll nach **D. R. P. 98 547** eine Lösung von etwa 5 Tl. Kolophonium und 12,5 Tl. Borax in Wasser fähig sein. Verwiesen ist im Patent auf die Verwendbarkeit des nach dem Entweichen des Wassers festgewordenen mahlbaren Produktes als antiseptischer Anstrich, wobei das Harz als Deck- und Bindemittel, der Borax als Antisepticum wirkt, ferner zum Klären verschiedener Fruchtsäfte, zum Konservieren von Leim, als Klebmittel z. B. für Formsand, als Papierleimmittel, zum Appretieren verschiedenster Faserstoffe als Löt- und Flußmittel, als Imprägniermittel für Bausteine, zum Entfetten von Kesselspeisewasser und zum Konservieren von Nahrungsmitteln. Siehe die betreffenden Kapitel.

Weitere Vorschriften zur Herstellung von Sprit- und Wasserlacken finden sich in den Kapiteln Metall, Holz, Papier, Horn usw.

Celluloseester- und andere Lacke.

139. Nitrocellulose-(Zapon-)lacke und -mischlacke.

Deutschl. Kollodium(Celloidin) $^1/_2$ 1914 E.: 1; A.: 368 dz.

Über die Bereitung und technische Verwendung der Kollodiumwolle und Celluloidlösungen siehe **O. Prager** in **Seifens.-Ztg. 43, 263, 286 u. 331.**

Eine Zusammenstellung der neueren Patentliteratur über die Herstellung von Celluloidlacken bringt **M. Schall** in **Kunststoffe 1911, 201** und **1916, 113;** vgl. auch den diesbezüglichen Artikel in **Kunststoffe 1915, 291:** Die Herstellung von Celluloidüberzügen auf Metall, Holz usw.

Über Zaponlacke, ihre Herstellung aus Kollodiumwolle, Celluloid und Amylalkohol, Spiritus, Aceton usw. und ihre Anwendung berichtet **F. Zimmer** in **Kunststoffe 1912, 301.**

Die fabrikatorische Herstellung von Kollodiumlösungen ist in **Techn. Rundsch. 1910, 178** kurz beschrieben. — S. a. **Bd. II** [196] und **Bd. IV** [280 ff.].

Genaue Angaben über Herstellung der Zaponlacke finden sich außerdem in **Farbe und Lack 1912, 358 u. 375.** Vgl. die Literaturangaben bei Celluloid. Siehe insbesondere das Werk von **Masselon, Roberts** und **Cillard,** Berlin 1912, S. 353.

Über die Anwendung der in Kollodium gelösten Teerfarbstoffe siehe **F. Springmühl, Musterztg. 1872, Nr. 20.**

Nach einer Notiz in **Chem.-Ztg. 1922, 830** beruht das häufig beobachtete Irisieren des Zaponlackes auf dem Mangel an Kollodiumwolle. Die zu weit gehende Verdüngung des Lackes, die notwendig erscheint, wenn dünne Schichten erzeugt werden sollen, läßt sich dadurch beheben, daß man mehrere Lösungsmittel kombiniert und den Gehalt der sehr wenig viscosen Lösung an Kollodiumwolle nicht zu stark herabsetzt.

Nach einem erprobten Verfahren löst man 2 Tl. transparente, farblose Celluloidabfälle nach vorheriger Quellung mit 1—1,5 Tl. Äther unter möglichstem Luftabschluß zusammen mit 2 Tl. Campher in 20 Tl. 96proz. denaturiertem Sprit. **(Wyayt, Farbenztg. 18, 642.)**

Schon in **Berl. Gew.-Bl. 29 (1848), 151** ist darauf hingewiesen, daß man die lose Schießbaumwolle zuerst bis zur Bildung einer Gallerte mit alkoholhaltigem Äther (1 Tl. Alkohol auf 4 Tl. Äther) tränken muß und dann erst unter Umschütteln den noch übrigen alkoholhaltigen Äther hinzusetzen darf.

Nach **D. R. P. 255 067** kann man die Löslichkeit von Nitrocellulose in Äther-Alkohol erhöhen, wenn man sie längere Zeit mit schwefelsaurem Wasser unter Druck erhitzt. Die aus so behandelter Nitrocellulose gewonnenen Lacke sollen sich durch höhere Festigkeit und Elastizität auszeichnen.

Hochkonzentrierte Nitrocelluloselösungen erhält man nach **A. P. 1 397 915** durch Behandlung von Nitrocellulose mit Ultralicht.

Über Herstellung und Verwendung des farblosen Kollodiumlackes siehe auch **D. R. P. 12 778.**

Die Herstellung von Celluloidfirnissen ist ferner beschrieben in **D. R. P. 27 081.** Am besten ist es, poröses Celluloid erst mit Essigäther und Essigsäure zu digerieren, worauf man Äther, dann ein Gemisch von Ricinusöl und Alkohol und schließlich ein Gemenge von Terpentinöl, Alkohol und Amylacetat zusetzt.

Die Anwendung der zur Erzielung größerer Schmiegsamkeit mit etwa 2% Ricinusöl versetzten Nitrocellulose-(Kollodium-)lacke zur Herstellung wasserdichter Überzüge für Gewebe, Papier oder als Firnis wurde schon in **Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 413** empfohlen.

Nach **Farbenztg. 1908, 122** stellt man Celluloidlacke nach französischem Verfahren aus schwammförmig aufgeblähtem Celluloid her, das man durch rasche Verdunstung des Alkohols aus dem von den Walzen kommenden weichen Celluloid erhält. Man löst letzteres (1 kg) durch sechsstündiges Schütteln in einem Gemenge von 2 kg Essigäther und 0,2 kg Eisessig und fügt der Lösung ein Gemenge von 7,5 l Brennspiritus, 0,05—0,1 kg Ricinusöl, 0,15—0,25 kg Terpentinöl und 0,01 kg Amylacetat zu. Der nach Umschütteln der Gesamtflüssigkeit erhaltene fertige Lack ist sehr haltbar und widerstandsfähig gegen Säuren und atmosphärische Einflüsse.

Ein derartiges Produkt ist der Brassolinlack des Handels, hergestellt nach **Farbe und Lack 1912, 286** durch Lösen von 6 Tl. feingeschnittenem Celluloid in 60 Tl. Amylacetat und 32 Tl. Spiritus unter Zusatz von 1 Tl. Ricinusöl; die Masse wird dann auf Klärfässer gefüllt, die in einem erwärmten Raume aufgestellt sind, worauf man nach einiger Zeit den klaren Lack in völlig trockene Gefäße abfüllt. Statt des Amylacetats selbst verwendet man besser noch die bei der Darstellung des Amylalkohols erhaltenen Vorläufe, die verestert und rektifiziert nur schwach riechen, einen niedrigen Siedepunkt haben und Nitrocellulose in hohem Maße zu lösen vermögen. **(V. Gamet, Mat. Grass. 1910, 1805.)**

Um Cellulose- und Spritlacke geschmeidig zu machen, setzt man einer Mischung z. B. von 100 Tl. Kollodium, 125 Tl. Benzol, 100 Tl. Sprit und 75 Tl. Amylacetat, 15 Tl. Naphthensäure-Glycerinester zu. In analoger Weise erhält man einen Spritlack aus 700 Tl. Kopal, 1400 Tl. Sprit, 50 Tl. Rosmarinöl, 10 Tl. Campher, 15 Tl. Teerfarbstoff und 25 Tl. Naphthensäureglykolester. **(D. R. P. 327 376.)**

Geschmeidige Lacke erhält man, wenn man eine Celluloseesterlösung mit Cycloestern der Fettsäuren nicht trocknender Öle versetzt. Oder man erzeugt geeignete Gemische von Celluloseestern und Glykoseestern der Fettsäuren nicht trocknender Öle. **(D. R. P. 338 475.)**

Zur Herstellung eines durchsichtigen und geschmeidigen Zaponlackes werden klargewaschene Celluloidabfälle mit Aceton übergossen (auf 10 Tl. Celluloid 100 Tl. Lösungsmittel) und unter öfterem Schütteln einige Tage beiseitegestellt, bis sich das Ganze zu einer dicken Masse gelöst hat. Nun mischt man Amylacetat zu und läßt die Flüssigkeit sich vollkommen klären. Um eine größere Geschmeidigkeit des Lackes zu erreichen, wird empfohlen, ihm ca. 3% Ricinusöl zuzusetzen. Die Oberfläche eines mit einem solchen Zaponlack überzogenen Metalles muß völlig unverändert erscheinen. **(Rehwald, Pharm. Ztg. 60, 146.)** Der Lack eignet sich auch zum Tauchen, doch ist der Tauchprozeß mehrmals zu wiederholen, wenn man Isolationswirkung erzielen will. **(Kunststoffe 1911, 119.)**

Einen billigen schwarzen Tauchlack stellt man nach **H. Brand, Farbe und Lack 1912, 116** zweckmäßig her durch Färben einer Lösung von 8,5 g Celluloid in 17 g absolutem Alkohol und 190 g Amylacetat mit 1,15 g spritlöslichem Nigrosin und 4,2 g feinstem Lampenruß.

Ein gesundheitsunschädlicher Ersatz für Zaponlack resultiert nach **D. R. P. 250 421** aus einer Lösung von Nitrocellulose in einem Gemisch von Alkohol und Benzol; letzteres wird, wenn die Lösungen als Bindemittel für Druckfarben und Bronzen, z. B. im Tapetendruck, Verwendung finden sollen, durch Xylol ersetzt. Das Produkt ersetzt dann in dieser Bereitung die leim- und fetthaltigen Bindemittel und hat gegenüber dem Zaponlack den Vorzug der geringeren Gesundheitsschädlichkeit und gegenüber den Äther-Alkohollösungen den Vorteil der Billigkeit und des besseren Haftens auf Papier.

Zur Herstellung selbständig deckender Tauchlacke setzt man Lösungen von Nitrocellulose in mehreren Lösungsmitteln von verschiedenem Verdunstungs- und Lösungsvermögen, evtl. in Gegenwart von Harzen oder Balsamen, noch Wasser, gegebenenfalls auch noch Fette und Öle zu und erhält so ein Material, das beim Trocknen keinen weißen Anflug ergibt. Nach dem Zusatzpatent kann man die Nitrocellulose auch ganz oder zum Teil durch Acetylcllulose ersetzen. Ein Tauchlack mit großer Deckkraft wird z. B. erhalten durch Vermischen von 100 g Kollodium,

1000 g Äther, 200 g 96proz. Spiritus, 200 g Aceton, 40 g Leinöl und 75 g Wasser. **(D. R. P. 211 520 und 211 573.)**

Ein schnelltrocknender Überzugslack wird nach **D. R. P. 14 625** erhalten aus 100 Tl. Ätheralkohol, 3 Tl. Schießbaumwolle, 0,2 Tl. Borsäure und 5 Tl. Harz. Der Lack kann z. B. zur Herstellung von Weinflaschenlacken mit 50 Tl. beliebiger Farbstoffe angesetzt werden.

Nach **D. R. P. 216 307** werden nicht brennbare Nitrocelluloseüberzüge dadurch hergestellt, daß man die Schießbaumwolle in Ätheralkohol löst, Sauerstoff einleitet, bis die Lösung braungelb geworden ist und die entstandene dicke Flüssigkeit mit Äthyl- oder Methylalkohol verdünnt. Zur Herstellung der Anstrichmittel versetzt man dann mit Ricinusöl, Glycerin u. dgl. Man kann die Brennbarkeit der Lacke noch mehr herabsetzen, wenn man ihnen Milchsäure, ihre Verbindungen oder Salze, insbesondere Strontiumlactat, zusetzt.

Seit die Celluloidabfälle zweckmäßiger auf Neumaterial verarbeitet werden, erzeugt man den Zaponlack, in dem der Campher ohnedies ein unnötiger Bestandteil war, aus niedrig nitrierter Cellulose und gewinnt so weiter den Vorteil, daß man aus solchen Kollodiumwollen Amylacetatlösungen bereiten kann, in denen dieses teure Lösungsmittel bis zu 55% durch Benzin ersetzt werden kann. Letzteres darf allerdings keine hochsiedenden Mineralöle enthalten und muß, um blanke Lacke zu erhalten, langsam in dünnem Strahl in die meist schon von der Fabrik gelieferte Lösung von 8—10 Tl. Kollodiumwolle in 90 Tl. Amylacetat eingerührt werden. **(Farbe und Lack 1919, 38.)**

Zur Herstellung nahtloser Celluloidüberzüge auf Holz- oder Metallgegenständen taucht man diese in Celluloidlösung, läßt erstarren und trocknen, taucht dann in die reine Lösungsflüssigkeit, wodurch die gebildete Celluloidoberfläche flüchtig aufgeweicht wird, und geht nun in fortschreitend immer dünner werdende Celluloidlösungen, wodurch eine blasen- und faltenfreie homogene, nicht abblätternde Schicht entsteht, die beim Erwärmen nicht einschrumpft und auch gegen kochendes Wasser beständig ist. **(D. R. P. 286 771.)** — Vgl. **Kunststoffe 1915, 214.**

Zur Herstellung eines ölig fließenden, sehr elastischen, gleichmäßig trocknenden und dann an der Luft und am Licht unveränderlich wasserklaren Lackes löst man 10 Tl. Cumaronharz in 50 Tl. Benzol und vermischt die Lösung mit einer anderen, die aus 30 Tl. Kollodiumwolle, 5 Tl. Acetonöl, 100 Tl. Spiritus und 100 Tl. Ketonen (wohl Aceton) besteht. Durch Verdünnung der Flüssigkeit mit 300 Tl. Spiritus, 300 Tl. Benzin und 100 Tl. Methylalkohol erhält man den streichbaren Lack. **(D. R. P. 281 265.)**

Nach **D. R. P. 40 373** erhält man einen Firnis durch Vereinigen der wässerigen Lösung von Gelatine mit einer Lösung von Trinitrocellulose in Eisessig. Je nach dem Verwendungszweck erfolgt noch ein Zusatz von Glycerin, Fetten, Gummilack usw.

Ein Lack wird nach **F. P. 455 638** hergestellt durch Mischen von Acetyl- oder Nitrocellulose mit Ölen oder Fetten, Gummi, Harzen u. dgl. Das Produkt kann auch bei Herstellung plastischer Massen mit Schwefelchlorürlösung vulkanisiert werden.

Zur Erhöhung der Wasserdichtigkeit von mit ölhaltigen Nitrocelluloselacken überzogenen Gegenständen aus Holz, Gips u. dgl. wird nach dem Trocknen der Lackschicht eine Nachbehandlung mit Öl oder Fett vorgenommen. **(D. R. P. 337 260.)**

Eine lackartige Überzugsmasse erhält man nach **A. P. 1 358 914** aus Celluloid oder Schießbaumwolle und einer in Methyläthylketon gelösten Borverbindung.

140. Speziallösungsmittel für Nitrocellulose zur Lackbereitung.

Über Herstellung von Lacken durch Lösen von Nitrocellulose allein oder mit Gummi, Harzen, Ölen und Campher in Tetrachlorkohlenstoff siehe **D. R. P. 10 210.**

In **E. P. 487/1888** wird zur Herstellung eines isolierenden Anstriches die Lösung von Nitrocellulose in mit dem 4—5fachen Volum Fuselöl verdünntem chlorierten Fuselöl empfohlen.

Das Verfahren des **D. R. P. 84 146** kann auch auf die Lackbildung aus Nitrocellulose als Lackgrundlage dienen, d. h. man ersetzt die bisher verwendeten Schießbaumwolllösungsmittel Aceton, Amylacetat oder Äther-Alkohol durch Dichlorhydrin oder Epichlorhydrin. Diese so erhaltenen starken Lösungen können mit Alkohol verdünnt direkt aufgestrichen oder auch in konzentrierter Form zur Kunstseideherstellung verwendet werden. **(D. R. P. 91 819.)**

Nach **F. P. 421 058** wird ein neues Lösungsmittel für Pyroxylin erhalten durch Vermengen von Natriumhypochlorit und Natriumbicarbonatlösung mit Olefinen. Das ölige Reaktionsprodukt wird ausgewaschen und enthält nach der Destillation lediglich Chlorhydrine.

Zur Gewinnung hochsiedender Ketone aus Aceton als Lösungs- und Streckmittel für Lackstoffe, Celluloseester, Harze und Celluloid rührt man 100 Tl. entwässertes Aceton 3—5 Tage bei höchstens 40° mit 50—65 Tl. frisch gebranntem, gekörntem, 80proz. Kalk, zieht, wenn die Flüssigkeit konstant zwischen 120 und 132° siedet, ab und destilliert im Vacuum zwischen 5—20 mm Druck bei höchstens 40—50°. Man erhält so sehr reines, vollkommen lichtbeständiges, rasch und geruchfrei eintrocknendes technisches Mesityloxyd vom Siedepunkt 120—135°. Durch Extraktion des Kalkrückstandes mit Toluol gewinnt man ein zwischen 115 und 130° siedendes Mesityloxydgemisch. **(D. R. P. 258 057.)**

Als Lösungsmittel für Nitrocellulose, aber auch für Kautschuk, Asphalt, Harze und Öle eignen sich, für sich oder im Gemenge mit Benzin, sogar bis zu 30% Alkylenoxyde, die man erhält, wenn man die aus Gasnaphtha und chlorfreier unterchloriger Säure erhaltenen Chlorhydrine,

nach ihrer evtl. Reinigung durch fraktionierte Destillation, mit salzsäureabspaltenden Mitteln behandelt. Man erhitzt z. B. 1000 Tl. des Chlorhydrines mit 350 Tl. Kalk und 1000 Tl. Wasser etwa 1 Stunde unter Rückfluß, treibt dann das Öl mit Dampf über, vermischt es kalt zur Entfernung der Verunreinigungen mit 50proz. Natronlauge und destilliert das über Chlorcalcium entwässerte Öl. Das erhaltene Gemenge von Olefinoxyden kann dann, je nach dem Verwendungszweck, durch fraktionierte Destillation in einzelne Teile geschieden werden. **(D. R. P. 254 858.)**

Zur Herstellung von Lacken aus Celluloseestern verwendet man Diäthylidenester aliphatischer Säuren, die einfach und billig herstellbar sind, als Lösungsmittel zum Ersatz des stark riechenden, brennbaren und teueren Amylacetates und gewinnt so aus 4 Tl. Nitrocellulose oder 2 Tl. Nitrocellulose und 2 Tl. Campher in 100 Tl. Äthylidenacetat gelöst einen Lack, der neutral reagiert, farblos ist und zum Unterschied von Zaponlack geruchlos austrocknet. **(D. R. P. 281 373.)**

Einen anderen Nitrocelluloselack erhält man aus 20 Tl. Schießbaumwolle, 18 Tl. Aldol, 52 Tl. Ricinusöl und 200—400 Tl. eines Gemisches von 60 Tl. Benzol, 20 Tl. Alkohol und 10 Tl. Äthylacetat. **(A. P. 1 234 921.)**

Zur Gewinnung von Lösungsmitteln für Nitro- oder Acetylcellulose und zur Bereitung von Lacken aus diesen gallertartigen, halbfesten Lösungen erhitzt man Alkohole, Phenole und deren Substitutionsprodukte mit anhydrisierten Oxyfettsäuren im polymeren oder in entpolymerisiertem Zustande in Gegenwart bzw. Abwesenheit von Katalysatoren. Man erhitzt z. B. anhydrisierte Milchsäure, die man aus Milchsäure unter Durchleiten von Luft bei 170—180° erhält, mit Alkohol, in dem man 2% gasförmige Salzsäure gelöst hat, unter Rückfluß, bis eine klare Lösung des Milchsäureesters entstanden ist. Ebenso liefert auch das an sich unlösliche Polyglykolid mit einem Alkohol unter Zusatz von Salzsäure oder einem anderen Katalysator nach mehrstündigem Kochen Glykolsäureester. Die Ester bilden sich um so schneller, je höher der betreffende Alkohol siedet, und zeigen dann verschiedene Eigenschaften, die sie zu den genannten Zwecken brauchbar erscheinen lassen. **(D. R. P. 278 487.)**

Zur Herstellung von Celluloid- oder Celluloseesterlacken löst man nach **D. R. P. 251 351** beispielsweise 2 Tl. Nitrocellulose oder 1 Tl. Nitrocellulose und 1 Tl. Campher (letzterer kann auch durch Ricinusöl oder dgl. ersetzt sein) in 100 bzw. 60 Tl. Cyclohexanolacetat. Nach **Zusatz 255 692** verwendet man an Stelle der Ester völlig hydrierter Phenole, bei der Herstellung von Lacken aus Celluloseestern das β-Methylcyclopentanolacetat bei Gegenwart anderer Lösungsmittel, wie Spiritus u. dgl. Diese Ester besitzen den Vorzug wenig feuergefährlich zu sein, schnell zu verdunsten, ein hohes Lösungsvermögen zu besitzen und nach dem Verdunsten eine einheitliche widerstandsfähige Schicht in genügender Dicke zu hinterlassen. Sie unterscheiden sich von den Estern des Amylalkohols auch durch das Fehlen des diesen eigenen betäubenden Geruches. **(D. R. P. 251 351.)**

Den Nitrocelluloselacken aus Lösungen von Nitrocellulose in Cyclohexanon oder seinen Homologen mit oder ohne Zusatz der üblichen Lackbereitungsmittel, ferner Benzol, Benzin usw., können letztere in erheblicher Menge zugesetzt werden, ohne daß durch Ausfallen der Nitrocellulose Trübung eintritt. Die so gestreckten Lacke werden dadurch nicht nur billiger, sondern sie zeigen auch ein bedeutend rascheres Trockenvermögen als die Cyclohexanonlacke allein. Zum Lackieren von Holz oder polierten Metallen eignet sich z. B. ein Streichlack aus 2 Tl. Nitrocellulose und 100 Tl. Cyclohexanon bzw. als Tauchlack eine Lösung von 1 Tl. Nitrocellulose und 50 Tl. Cyclohexanon in 50 Tl. Benzin bzw. zum Kleben von Celluloid eine Lösung von 5 Tl. Nitrocellulose in 100 Tl. Cyclohexanon. Der Lack eignet sich auch zum Kitten zerbrochener Celluloidgegenstände. **(D. R. P. 272 391.)**

Über die Reinigung des Cyclohexanons durch Behandlung mit flüssiger, schwefliger Säure oder ihren Lösungen siehe **D. R. P. 274 920.**

Zur Herstellung eines Firnisses löst man nach **D. R. P. 80 776** ein Gemenge von Celluloid und Acettoluid in Methylalkohol und Aceton mit oder ohne Zusatz von Amylacetat.

Das Nitrocelluloselösungsmittel des **A. P. 1 398 239** besteht aus Aceton, Benzol oder Toluol, Methyl- oder Äthylalkohol und Acetanilid.

Ein Lösungsmittel für Nitrocellulosen, Celluloid und Harze besteht nach **F. P. 472 423** aus einem Gemisch von Furfurol mit Äthylalkohol, Benzol, Aceton, Terpentin, Essigsäureester usw.

Zur Herstellung von Lacken und Überzügen löst man Nitrocellulose in einem Gemisch von unter 100° siedendem flüchtigen Lösungsmittel und einem aliphatischen Alkohol mit 4—5 Kohlenstoffatomen. **(A. P. 1 380 258.)**

Um hygroskopische Stoffe wie Holz, Vulkanfiber oder Pergamentpapier mit wasserdichtem, unhygroskopischem Material dünn zu überziehen, taucht man das Stück oder die Bahn nach sorgfältigem Trocknen in eine Celluloid- oder Acetylcelluloselösung und dann in eine zweite ebensolche Lösung, die Mineralfarbstoff enthält und die Eigenschaft haben soll, sich dichter an das Material anzulegen. **(D. R. P. 331 024.)**

141. Acetylcellulose-(Cellon-)lacke, Herstellung, Verwendung.

Über Celluloseacetatlacke siehe den Aufsatz in **Papierztg. 1912, 1075.**

In **F. P. 412 388** und in **Belg. P. 229 396** ist die Herstellung von Lacküberzügen, besonders für Zwecke der Luftschiffahrt, und die Herstellung der Lacke aus Lösungen von Acetylcellulose beschrieben.

Über Cellonierung berichtet **M. Bottler** in **Kunststoffe 6, 56.**

Über die Verwendung des Cellons und der Cellonlacke zu Isolationszwecken siehe **Kunststoffe 6, 99.** — Vgl. **Bd. II [216 ff.].**

Anwendung der Cellonlacke: Leitungsdrahtumhüllungsmassen, Isolierung von Schwachstromleitungen und Spulen, Schutzhüllen an Maschinenteilen, an Stelle der Umwicklungen mit Isolierleinen, ebonitartige Isolierschichten auf Holz- oder Metallteilen von Geräten und Apparaten, Überzugsschichten auf Geweben, Gespinsten, Papier oder rauhen Holzflächen, weniger geeignet auf Metall, Steinen und Beton. Man unterscheidet harten, bei 200° noch wärmebeständigen und isolierfähigen Cellonlack von dem normalen Lack, der bei 120—130° noch beständig ist, und von Produkten, die bei 70—80° plastisch werden. Außerdem gibt es Spezialsorten, die völlig neutral sind für blanke Kupferteile und einen besonderen Cellonlack für Elektronmetall. Es empfiehlt sich in jedem Falle vor Aufbringung des Cellonlackes mit einem Grundierlack vorzustreichen, besonders dann, wenn die Metallteile von dem Überzug nicht voll umschlossen werden. **(Farbe und Lack 1919, 107.)**

Zur Herstellung lackartiger Schichten bestreicht man die Oberfläche der zu behandelnden Stoffe mit stark viscosen Lösungen von Acetylcellulose im Gemisch mit Alkoholen oder Kohlenwasserstoffderivaten, die man auch durch andere, die Acetylcellulose allein nicht lösende Derivate und evtl. Flüssigkeiten ersetzen kann, die Acetylcellulose in der Kälte lösen. Besonders in Verbindung mit Triphenylphosphat und anderen Campherersatzmitteln zur Herstellung von unverbrennbaren Celluloid und wasserbeständigen Anstrichen bilden diese Lacke, die man vor dem Eintrocknen mit polierten Platten oder gemusterten, drückenden oder warmen Flächen in Berührung bringen kann, einen blasenfreien, gleichmäßigen Überzug, der auch auf weitmaschigen Geweben zusammenhängt und nicht einsinkt. **(D. R. P. Anm. E. 14 630, Kl. 22 h.)**

Zur Erzeugung von Metall- und Farbenmustern auf Geweben, Papier, Holz, Glas oder Metall mischt man Bronze- bzw. Farbkörper mit kolloidalen (Acetylcellulose) oder nicht kolloidalen Flüssigkeiten, bildet durch Ausgießen und Verdunstenlassen des Lösungsmittels figurenreiche Muster auf einer Unterlage und fällt die Acetylcellulose bzw. die bindende Substanz mit einer indifferenten Flüssigkeit (Wasser) oder einem organischen Lösungsmittel aus. **(D. R. P. Anm. F. 30 546, Kl. 75 c.)**

Zur Erzeugung verschiedener Polituren auf mit Celluloseacetatüberzügen versehenen Flächen glättet man sie mit Holzstoff für Hochglanz oder mit Riemenleder für Wachsglanz. Die durch diesen Reibprozeß evtl. auch musterartig erzeugten Glanzflächen sind auch gegen chemische Einwirkung beständig. **(D. R. P. 297 030.)**

Da die Lacke aus acetonlöslicher Acetylcellulose in den bisher gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht so viscos sind und langsamer trocknen wie die Lösungen der Nitrocellulose in Amylacetat (Zaponlack), verfährt man nach vorliegendem Verfahren in der Weise, daß man die in einem Lösungsmittel gelöste Acetylcellulose mit einem Gemisch von Nichtlösungsmitteln, die in Mischung miteinander in der Kälte oder in der Wärme Acetylcellulose lösen, also z. B. mit einem Gemisch von Alkohol und Benzin behandelt, wobei man die Bestandteile des Gemisches einzeln zusetzen kann oder die Acetylcellulose in einem Stoff löst, der allein imstande ist, die Acetylcellulose in Gegenwart eines Gemisches jener Nichtlösungsmittel zu lösen. Man erhält so Lacke mit leicht variablen Viscositätsgraden und je nach Bedarf einstellbarer Verdunstungsgeschwindigkeit, die auch auf gebogenen Flächen gut haften und in poröse Unterlagen nicht eindringen. Gegenüber dem Verfahren des **D. R. P. 254 385** bietet das vorliegende den Vorteil, daß die Produkte auch in der Kälte flüssig bleiben. **(D. R. P. 295 764.)**

Nach **D. R. P. 254 385** verwendet man als Lösungsmittel für 2 Tl. Celluloseacetat z. B. ein Gemenge von 10 Tl. Alkohol und 10 Tl. Benzol, kocht auf und erhält beim Abkühlen der filtrierten Lösung die Acetylcellulose als halbkrystallinischen, watteähnlichen Niederschlag. Setzt man bei der Verarbeitung zugleich Campher zu, so erhält man celluloidähnliche Produkte.

Nach **F. P. 412 797, Zusatz 12 888** nimmt man als Lösungsmittel Alkohol, Kohlenwasserstoffe, Aceton oder Wasser oder Glycerin. Diese Lösungen der Acetylcellulose eignen sich zur Herstellung blasenfreier Überzüge auf Papier, Holz, Geweben und Metallen.

Nach **D. R. P. 254 784** wird aceton- und essigsäurelösliche Acetylcellulose in Alkoholen oder Kohlenwasserstoffen gelöst als Lack verwendet.

Gute Firnisse sind nach **F. P. 429 788** herstellbar durch Auflösen von Celluloseacetat in Aceton, Benzol, 2-Naphthol, Pyridin usw. bei 90°.

142. Alkohole, Säuren, Aldehyde als Acetylcelluloselösungsmittel.

Nach **D. R. P. 246 967** ist Diacetonalkohol, besonders im Gemenge mit 30% Benzol, ein sehr gutes Lösungsmittel für Acetylcellulose, mit dessen Hilfe man durchsichtige Films, Fasern, Fäden oder Streifen, aber auch Lacke oder Firnisse herstellen kann; allerdings sind zum Lösen von 1 Tl. Acetylcellulose 19 Tl. Diacetonalkohol nötig. Der Diacetonalkohol ist billig herstellbar (z. B. nach **D. R. P. 295 822)** neutral und nicht giftig und bildet außerdem auch ein Lösungsmittel für Nitrocellulose, so daß man auch gemischte Lösungen der letzteren mit Celluloseacetat herstellen kann. **(D. R. P. 246 967.)**

Nach **D. R. P. 237 718** löst sich Acetylcellulose in der zehnfachen Menge 80—100proz. Ameisensäure. Die Ameisensäure übertrifft die Essigsäure an Lösevermögen, das auch durch

beträchtliche Wassermengen nicht ungünstig beeinflußt wird. Ihre hohe Flüchtigkeit ist dann besonders von Vorteil, wenn man die Acetylcelluloselösung als Überzugs- und Imprägnierungsmittel oder zur Herstellung von Kunstseide verwenden will, da es hierbei nötig ist hochkonzentrierte, wasserbeständige Lösungen zu erzeugen.

Als Lösungsmittel für Acetylcellulose dienen außer dem Benzylalkohol auch Weinsäure- und Citronensäureester oder höhere Alkohole oder Ameisensäureester, besonders Äthylformiat. **(F. P. 487 350.)**

In **D. R. P. 246 651** wird als Lösungsmittel der Celluloseacetate das niedrig siedende Methylformiat allein oder im Gemisch mit weniger flüchtigen Mitteln (Phenol, Benzol, Kohlenstofftetrachlorid usw.) vorgeschlagen.

Zur Lösung von acetonlöslicher Acetylcellulose verwendet man die fünffache Menge Aceton mit der fünffachen Menge Amylacetat oder 60—70 Tl. Methylacetat und 40—30 Tl. Methylalkohol oder 32—50 Tl. des letzteren und 50—68 Tl. Trichloräthylen. **(A. P. 1 188 799—800** und **E. P. 15 428/1915.)**

Ein sehr wenig flüchtiges Lösungsmittel für Celluloseacetat und andere -ester ist der Äthyl- und Methylacetessigester, die die Ausfällung des Celluloseesters während des Trocknens des Firnisses verhindern. Ein Firnis aus 10 Tl. Acetatcellulose, 40 Tl. Aceton, 25 Tl. Alkohol 25 Tl. Benzol oder Benzin und 10 Tl. Acetessigester oder Äthylacetessigester trocknet an der Luft zu einem klaren durchsichtigen Film ein. **(F. P. 479 387;** vgl. **L. Clément** und **C. Rivière,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1917, 204.)**

Zur Weichhaltung von Celluloseestern mischt man sie mit neutralen Estern zwei- oder mehrbasischer organischer Säuren, z. B. mit dem 1,2fachen Gewicht (bezogen auf die angewendete Acetylcellulose) Weinsäurediäthylester, bei Gegenwart flüchtiger Lösungsmittel dann, wenn man überdies gleichzeitig Harze, Fette oder Öle einzuführen wünscht. **(D. R. P. 304 224.)**

Als Lösungsmittel für Acetylcellulose oder andere Celluloseester, auch Celluloid, eignen sich die Alkyl- oder Alkylidenäther der Glycerinchlorhydrine allein oder in Mischung mit anderen Quell- oder Lösungsmitteln. **(D. R. P. 288 267.)**

Als Lösungsmittel für Acetylcellulose (aceton- und chloroformlösliche Form) dient auch das Furfurol allein oder zusammen mit Essigester, Alkohol, Benzol, Toluol oder Chloräthyl, die für sich die Acetylcellulose nicht oder nur unvollkommen zu lösen vermögen. **(D. R. P. 307 075.)**

Als Celluloseesterlösungsmittel eignet sich nach **A. P. 1 411 708** ein Gemisch von Monochlorbenzol und einem aliphatischen Monohydroxyalkohol.

143. Metallsalz-, halogenhaltige Acetylcelluloselösungsmittel (Cyclohexanon).

Zur Herstellung alkoholischer Lösungen von Acetylcellulosen löst man z. B. 100 Tl. acetonlösliche Acetylcellulose zusammen mit 300 Tl. wasserfreiem Chlorzink oder eines Rhodansalzes oder nach dem Zusatzpatent mit 400 Tl. Zinntetrachlorid in 600 Tl. Äthylalkohol und erhält so bei Zimmertemperatur flüssig bleibende, relativ wenig flüchtige Lacke, die sich mit dem Pinsel verstreichen lassen, keinen anhaftenden Geruch besitzen und beim Erkalten auch dann nicht gelatinieren, wenn man von Acetylcellulosen ausging, die an und für sich schon spritlöslich waren. Die hygroskopisch wirkenden Salze lassen sich leicht auswaschen und man erhält dann Lösungen, die sich auch zum Verspinnen eignen. **(D. R. P. 256 922** und **268 627.)**

Als Lacklösungsmittel für Celluloseester von Art der Acetylcellulose eignet sich besser als das niedrigsiedende Chloroform das bei 147° siedende Acetylentetrachlorid, das überdies auch Harze und Kautschuk löst und sich mit Terpentin- oder Leinöl leicht mischt. **(D. R. P. 175 379.)** Vgl. **D. R. P. 188 542.**

Nach **F. P. 418 847** wird ein feuerfester Lack für Isolierzwecke hergestellt durch Lösen von Celluloseacetat in Tetrachloräthan und Pyridin. Durch Zusatz von Hexachloräthan oder Aldehyden der Terpenreihe wird die Viscosität des Lackes vergrößert. Verwendbar zur Imprägnation von Geweben, zum Schutz elektrischer Leitungen und Kabel, zum Überziehen der Drahtwindungen von Dynamos und zur Isolierung der Zinnfolien für elektrische Kondensatoren. Besonders biegsame, elastische und nichtreißende Lacke erhält man, wenn man der Acetylcellulose etwa 20% gewisser Camphersurrogate beisetzt und dieses Gemenge dann in Tetrachloräthan löst. (Vgl. **Cléments, Kunststoffe 1912, 32.)** Der eigentümliche Geruch des Tetrachloräthans wird nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 558** nicht besonders lästig, wenn man bei Herstellung der Acetatlacke durch Abdecken der Gefäße, durch Ventilationseinrichtungen usf. vorbeugt. Die lackierten Gegenstände lassen sich durch nachträgliche Behandlung mit Alkohol vollständig von den letzten Spuren des Tetrachloräthans befreien. Die so hergestellten Acetatlacke sind völlig wasserbeständig, nicht hygroskopisch und zeigen ein hohes Isolationsvermögen, das sogar jenes der Vulkanfiber übertrifft.

Die Produkte kommen als Cellagollack, Acetollack usw. in den Handel. Sie werden in der Weise angewandt, daß man die zu lackierenden Gegenstände wiederholt mit dem Lack überzieht und nach dem letzten Trocknen mit acetonlöslicher Acetylcellulose bestreicht, um absolute Wasserfestigkeit zu erzielen.

Nach **E. P. 14 364/1910** wird als Lösungsmittel für Celluloseester, z. B. Celluloseacetat, Pentachloräthan verwendet. Dieser Körper verhält sich im Gemenge mit der Acetylcellulose wie der Campher in Mischung mit Nitrocellulose. Vgl. **D. R. P. Anm. F. 28 111 vom 25. Aug. 1909, Kl. 39 b.**

Nach **F. P. 418 309** löst sich auch eine Lösung von 130 Tl. Dichloräthylen und 150 Tl. Alkohol, in der Wärme 100 Tl. des nach **D. R. P. 159 524** bereiteten Celluloseacetates.

Als Lösungsmittel für Acetylcellulose können auch der Methyl- oder Äthylester der Monochloressigsäure dienen, deren Verwendung zu besonders glatten und gleichmäßig ausgebildeten Films und Lacküberzügen führt. **(D. R. P. Anm. C. 22 897, Kl. 22 h.)**

Zur Herstellung eines Lackes vermischt man nach **D. R. P. Anm. C. 23 487** (vgl. **D. R. P. 211 520** und **211 573**) 10 g Acetylcellulose, 55 g Aceton, 9 g Monochlorbenzol und 2,5 g Ricinusöl.

Zur Herstellung von Acetylcelluloselacken verwendet man Cyclohexanon, bei Gegenwart von Aceton und evtl. Benzol oder Toluol, als Verdünnungsmittel, zur Lösung und erhält so zum Lackieren von Holz oder Metallgegenständen brauchbare Anstrichlacke aus 1 Tl. in Aceton löslicher oder nur quellbarer Acetylcellulose und 50 Tl. Cyclohexanon, während ein Tauchlack aus einer Lösung von 1 Tl. Acetylcellulose in 25 Tl. Cyclohexanon durch Verdünnung mit 25 Tl. eines Gemenges von 3 Tl. Aceton mit 8 Tl. Toluol bereitet wird. **(D. R. P. 284 672.)**

S. a. den Abschnitt: Kunstseide in **Bd. II.**

144. Kautschuk-, Ebonit-, Vinylester-, Faktislacke.

Ein Kautschuk-Graphitanstrich für Metalldächer und Holzkonstruktionen, die dem Einflusse des Wassers ausgesetzt sind, besteht aus in einer mit Graphit zu einer dicklichen, leicht streichbaren Mischung zusammengeriebenen Lösung von Kautschuk in Leinöl. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1874, 198.)**

Zur Herstellung eines Kautschuklackes werden 10 Tl. Rohkautschuk mehrere Tage in 5 Tl. Leinölfettsäure gequellt und dann mit gekochtem Leinöl erhitzt, bis völlige Lösung eintritt. Oder Petroleumrückstände, Rohkautschuk und Kohlenteer werden zusammen, evtl. unter Zusatz von Schwefel, erhitzt. Die Mengenverhältnisse hängen von der Konsistenz der Bestandteile ab, die Masse kann mit geeigneten Lösungsmitteln noch verdünnt werden. Oder eine innige Mischung von Kopal und Rohkautschuk, in den üblichen Lösungsmitteln gelöst, wird mit Schwefel erhitzt. Dieser Lack soll ohne zu springen oder zu erweichen hohen Hitzegraden widerstehen. **(Andés, Chem. Rev. 1910, 101.)**

Ein glänzender, elastischer, nicht klebriger Lack resultiert nach **D. R. P. 12 769** durch Verkochen von 50 kg Leinölfirnis mit einem verkochten Gemenge von 50 kg Kautschuk und Kalkmilch, letztere erhalten aus 15 kg Kalk und 20 l Wasser.

Um Kautschuk zur Gewinnung von Lacken in Leinöl zu lösen, erhitzt man nach **Farbe und Lack 1912, 198** 50 kg zerkleinerten rohen, nicht vulkanisierten Kautschuk und 60 kg Leinöl auf 250°, setzt hierauf nach völliger Lösung 4—5 kg Bleiglätte zu und filtriert.

Eine Auflösung von Guttapercha in Leinöl benützte schon **Rousseau** nach **Dingl. Journ. 147, 159** als Lack und als Imprägnierungsmittel für Gewebe.

Zur Herstellung von Kautschuklacken verwendet man nach **D. R. P. 139 582** statt der leichtflüchtigen Lösungsmittel oder statt des heißen Leinöles Naphthalin oder andere höher siedende Benzol- oder Petroleumkohlenwasserstoffe. Der Naphthalinkautschuklösung lassen sich auch Harze beifügen. Nach Zusatz des Leinöles kann das Naphthalin mit Wasserdampf entfernt werden. Auch **L. E. Andés** empfiehlt in **Chem. Rev. 1910, 101** zur Herstellung von Kautschuklacken den Kautschuk in Naphthalin zu lösen und dieses später mit Wasserdampf zu vertreiben. Ebenso entsteht ein Lack durch Lösen einer Schmelze von Kolophonium und Rohkautschuk in Benzol oder durch Erhitzen von Rohkautschuk mit Petroleumrückständen und Kohlenteer evtl. unter Zusatz von Schwefel und Verdünnen mit geeigneten Lösungsmitteln.

In **Dingl. Journ. 148, 467** ist das Verfahren der Bereitung eines Kautschuklackes für die Ölfarbenmalerei nach **Martiny** beschrieben: Man löst 1 kg Kautschuk in einem geschlossenen Gefäß in 10 l Steinöl auf dem Wasserbade, filtriert die Lösung durch feine Leinwand und setzt der fertigen Ölfarbe von dieser Lösung für jedes Kilogramm 12 g zu. Die auf diese Weise hergestellten Ölfarben sollen undurchdringlich und glänzend sein und, ohne abzublättern, ihre Frische und ihren Glanz jahrelang behalten.

Zur Herstellung von Anstrichmassen, die gegen Wasser und Säure unempfindlich sind, verschmilzt man nach **D. R. P. 117 803** trockenen Kautschuk und entwässertes Fichtenharz bei möglichst niedriger Temperatur und vermischt heißflüssig mit Zinkweiß oder dgl. und mit Kolophoniumfirnis. Siehe auch **D. R. P. 122 477**: Vulkanisierte Lacke, die man aus ähnlichen Gemengen durch Erhitzen mit Schwefel auf 122° erhält.

Nach **F. P. 419 268** besteht eine Anstrichmasse aus einem Gemenge von Petroleum, Ölnaphtha, Vaselin, Paraffin, Kautschuklösung, einer Lösung von Kolophonium und Sandarak in Terpentin und einer solchen von Kautschuk in Petroläther; schließlich werden die Farbstoffe beigemengt.

Zur Herstellung von Überzügen auf verschiedenartigen Materialien bestreicht man die Oberfläche zunächst mit einer aus 1 Tl. Kautschuklösung und 2—4 Tl. Naphtha oder Chloroform bestehenden Grundschicht, bestreut diese mit einem metallischen oder sonst geeigneten Pulver und deckt schließlich mit einer Lösung von 1 Tl. Kautschuklösung und 2—6 Tl. Naphtha oder Chloroform ab. Die Überzüge auf Leder, Geweben oder Papier, aber auch auf Metall, Holz oder

keramischen Stoffen sind dauerhaft und schmiegsam, ohne Rücksicht auf die Saugfähigkeit des zu überziehenden Materials. (**Ö. P. 54 711.**)

Über Herstellung von Lack mit Verwendung von vulkanisierter Guttapercha oder von vulkanisiertem reinen Kautschuk und kieselsaurer Magnesia (letztere wird zur Erhöhung der Zähigkeit des Lackes zugesetzt) siehe **D. R. P. 102 749.**

Einen gegen Witterungseinflüsse, Säuren und Alkalien widerstandsfähigen Lack erhält man aus in Lösung befindlichen Polymerisationsprodukten organischer Vinylester, z. B. des monochloressigsauren Vinyls, wobei man die Polymerisation nur unvollständig durchführen kann und so eine sirupöse Lösung des neuen Produktes in unverändertem Vinylester erhält. Oder man polymerisiert völlig und löst dann das polymere Vinylacetat in der 16fachen Menge Essigäther oder in Acetylentetrachlorid, Amylacetat, Dichloräthylen, Chlorbenzol oder anderen Lacklösungsmitteln in verschiedenen Kombinationen, mit oder ohne Zusatz fetter Öle, Farbstoffe, Zinkoxyd, Campher usw. Nach dem Zusatzpatent können auch Ketone, Aldehyde oder Nitrokohlenwasserstoffe allein oder in Gemengen, auch mit den obengenannten Körpern und unter Zusatz von Farbstoffen, weichmachenden Mitteln usw. verwendet werden. Man löst also z. B. zur Gewinnung eines Streichlackes 20 Tl. polymerisiertes Vinylacetat in einer Mischung aus 10 Tl. Aceton, 15 Tl. Cyclohexanon und 55 Tl. Benzol. (**D. R. P. 290 544** und **291 299.**)

Geschmolzene Hartgummiabfälle geben beim Erstarren ein glänzendes, pechartiges Produkt, dessen Lösung in Benzin als Lack verwendbar sein soll. (**Dingl. Journ. 206, 159.**)

Außerordentlich elastische, gegen atmosphärische Einflüsse widerstandsfähige Lacke erhält man durch Lösen gereinigter, bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzener und in dünner Schicht abgekühlter Hartgummiabfälle in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform u. dgl. Diese Lacke lassen sich lichtbeständiger machen, wenn man ihnen unverseifbare konsistente Fette zusetzt oder wenn man sie rot färbt. (**Farbe und Lack 25, 23.**)

Um Faktis, der wegen seiner Unlöslichkeit in neutralen Lösungsmitteln bisher nicht zu Lacken verarbeitet werden konnte, in Lösung zu bringen, trägt man 250 g Schwefelchlorür in eine stark gerührte Mischung von 1 kg Ricinusöl und 2 l Amylacetat ein. Die farblose gelatinöse Masse entwickelt viel Salzsäure und Amylchlorid und verflüssigt sich bei mehrtägigem Stehen in einem verschlossenen Gefäß bis zu einer dünnen Lösung, die man mit Bariumcarbonat neutralisiert. Man dekantiert dann, filtriert und erhält ein sehr flüssiges Lösungsprodukt des vulkanisierten Öles, das mit neutralen Lösungsmitteln verdünnbar ist, sich zur Imprägnierung eignet und besonders im Gemisch mit Nitrocellulose vorzügliche Lacke liefert. (**M. Poto, Zentr.-Bl. 1919, IV, 741.**)

145. Eiweißstoff-(Blut-, Albumin- usw.)lacke.

Nach **Ö. P. Anm. 4793/08** wird ein Anstrichmittel hergestellt aus Firnis, Erdfarben und Blut.

Nach **D. R. P. 28 066** wird eine ähnlich zusammengesetzte Untergrundfarbe gemischt aus 100 Tl. ungekochtem Blut, 10 Tl. gebrühtem Leinsamen, 10 Tl. Kaliumbichromat und 190 Tl. Wasser. Zur Herstellung eines Leinölersatz-Anstriches vermischt man 275 Tl. dieser Farbe mit 75 Tl. Erdöl, 20 Tl. Leinöl, 1 Tl. Braunstein, 1 Tl. Salzsäure und 3 Tl. Harz.

Eine andere Masse für Anstriche besteht nach **D. R. P. 70 422** aus Blut, dem man 3—6% Chromsulfat oder 5—10% Chromalaun beigibt.

Nach **Ö. P. 45 763** stellt man einen Lack zu Imprägnierungs- und Isolierungszwecken her, durch Wechselwirkung von Ölen (Fett- oder Harzsäuren) und Eiweißkörpern bei höheren Temperaturen.

Nach **D. R. P. 186 272** wird eine Anstrichmasse hergestellt aus einer Mischung von Albuminaten, Calciumhydroxyd, Kreide und chloriertem Öl.

Nach **D. R. P. 141 796** setzt man albuminathaltigen Anstrichen für Fußböden, Decken Mauerwerk u. dgl. eine Füllmasse zu, die aus Papiermasse, Wollabfall, Haaren und Asbest besteht.

Zur Herstellung einer Anstrichmasse wird nach **Ö. P. Anm. 5609/05** Keratin mit Fett- oder Harzsäure, mit oder ohne Anwendung von Druck erhitzt und das gelöste, vom unveränderten Ausgangsmaterial befreite Reaktionsprodukt nötigenfalls vulkanisiert. Vgl. **D. R. P. 191 552.**

Eine eiweißhaltige Anstrichmasse, die nicht springt und keine Risse erhält, wird nach **D. R. P. 217 508** hergestellt aus 100 Tl. einer spirituslöslichen Eiweißsubstanz (Protalbin oder Albumose), 100 Tl. Epichlorhydrin und 100 Tl. Alkohol. Man filtriert und setzt dem klaren Produkt 2,5% Leinöl zu.

Durch Zusatz von 10% 2-Naphthol zu 80 Tl. einer 35proz. Protalbinlösung und 10 Tl. Formaldehyd wird nach **D. R. P. 220 493** das bisher nicht vermeidbare Gelatinieren der Eiweißformaldehydlösung verhindert. Man erwärmt 24 Stunden auf 30—40° und erhält so einen monatelang haltbaren Lack für photographische Papiere und plastische Massen. Nach **Zusatz D. R. P. 222 419** wird statt des 2-Naphthols seine Sulfosäure mit demselben Erfolg verwendet. Die freien Sulfosäuren verhindern ebenso wie die Hydroxylverbindungen das Gelatinieren der mit Formaldehyd versetzten Eiweißlösungen, ohne die Wasserunlöslichkeit der eingetrockneten Lösung zu beeinträchtigen.

Zur Herstellung eines Reaktionsproduktes, das als Lack, Farbenbindemittel und zu Imprägnations- und Isolationszwecken dienen kann, erhitzt man nach **D. R. P. 224 501** 15 g Casein oder Albumin oder andere Proteinstoffe mit 85 g Holzöl- (Leinöl-, Ricinusöl-) fettsäure 6 bis

8 Stunden auf schließlich 320°. Man destilliert während des Erhitzens die flüchtigen Säuren ab, versetzt den im Kessel verbleibenden Rückstand mit Benzol, filtriert und fällt mit Alkohol das Hauptprodukt aus. Man kann es mit Schwefel erhitzen und so vulkanisieren oder auf andere Weise verarbeiten. Nach **D. R. P. 191 552** wurde ursprünglich Keratin statt des Caseins verwendet.

Um der z. B. aus 2 g einer 10 proz. Eieralbuminlösung und Ameisensäure (1,22) erhaltbaren, spröde eintrocknenden Überzugsmasse elastische Eigenschaften zu verleihen, fügt man dieser Lösung je 1 Tropfen Phenol und einer kaltgesättigten Lösung von Oxalsäure in Ameisensäure zu, entfernt die Ameisensäure durch Verdampfen auf dem Wasserbade, legt das abgezogene Häutchen zuerst 3 Minuten bei Zimmertemperatur und dann 5 Minuten im Wasserbade in Formaldehyd und wäscht schließlich in kaltem Wasser aus. **(D. R. P. 250 281.)**

146. Asphaltlacke. (Pech, Goudron, Stearinpech, Teer- und Erdölrückstände usw.).

Über die Herstellung technischer Asphalt- und Pechpräparate, namentlich die Bereitung von Anstrich-, Imprägnier- und Isoliermitteln, Lacken, Kitten und Emulsionen siehe die Zusammenstellung von **E. J. Fischer** in **Kunststoffe 10, I, 15, 30** u. **39.**

Siehe auch die Literturangaben im Abschnitt „Asphalt", der Werke z. B. von **Nöthling,** S. 247ff., **Thenius,** S. 129ff., **Friese,** S. 156 usf.; ferner [262] u. bei Eisen, Holz, Anstrichen usw.

Eine Auflösung von 100 Tl. Bitumen oder 300 Tl. Asphalt in 100 Tl. Schwefelkohlenstoff als wetterbeständigen Firnisanstrich für Holz und Metall empfiehlt schon **Chaumont** in der **D. Ill. Gew.-Ztg. 1865, Nr. 11.** Heute verwendet man ausschließlich Benzin oder Terpentinöl als Lösungsmittel; zweckmäßig hängt man zur Herstellung der Asphaltlösung einen mit gemahlenem Asphalt gefüllten Sack in das in einem gut verschließbaren Gefäß befindliche Lösungsmittel so lange ein, als noch Bestandteile aus dem Sackinhalt herausgelöst werden. Die mit diesen Lacken erzeugten Anstriche sind wenig beständig.

Es wäre am einfachsten, zur Herstellung des Asphaltlackes Asphalt in Terpentinöl oder einem ähnlichen Lösungsmittel zu lösen, doch hat ein solches Gemenge so viele Nachteile, das man noch andere Stoffe zusetzen muß, die natürlich je nach dem Verwendungszweck sehr verschiedener Natur sein können. Langsam trocknende Asphaltlacke werden unter Zusatz von Harzkalk, Kopallack, Teer, Pech, Sikkativ usw. gewonnen, während schnell trocknende Lacke neben einem großen Asphaltgehalt und viel Benzin nur geringe Mengen der anderen Stoffe enthalten dürfen.

Die Asphaltlacke gehören nebst dem Japanlack und den Anstrichmassen aus Fettgasteer zu den alkalifestesten Oberflächenüberzügen, doch dürfen sie nicht zusammen mit Schmierseife und ähnlichen alkalischen Substanzen verwendet werden, da sie sonst mit der Zeit ebenfalls verseift werden, auch muß man, wenn hohe Anforderungen an Haltbarkeit gestellt werden, von den besten syrischen Asphaltsorten ausgehen.

Man unterscheidet Asphaltlacke mit Verwendung von flüchtigen Lösungsmitteln, solche mit Leinöl oder Leinölfirnis als Anreibungsmittel und schließlich Asphaltlacke, die neben Asphalt auch harte Harze enthalten.

Auch Stearinpech dient nicht nur zur Herstellung der gewöhnlichen Isolier- und Asphaltlacke, sondern es liefert auch Einbrennlacke und sehr haltbare Überzüge, besonders mit Pyridin als Lösungsmittel. **(Farbe und Lack 1919, 207.)**

Zur Erhöhung der Geschmeidigkeit der Lackschicht setzt man der Asphalt-Benzinlösung 5—8% Harz und 5% Copaivabalsam, gelöst in Benzol, hinzu. Der fertige Lack trocknet rasch und besitzt einen dauernden Glanz; werden ihm einige Prozente einer Lösung von Kautschuk in Benzin hinzugesetzt, so kann der Lack zum Überziehen von Gummischuhen benutzt werden. **(Pharm. Zentrh. 1863, Nr. 19.)**

Über die Herstellung von Lacken aus der Abfallschwefelsäure der Erdölfabriken siehe **Zaloziecki, „Naphtha" 1897, Nr. 12—19.** Die frische Abfallsäure eignet sich zur Lackfabrikation besser als die längere Zeit gelagerten Säuren, weil in ersteren die zur Erzielung der Trockenwirkung unbedingt notwendigen Petrolharze gegenüber den Sulfosäuren bedeutend überwiegen.

Zur Herstellung eines Anstrichmittels werden die bei der Schwefelsäurebehandlung der Mineralöle resultierenden Brandharze von der Schwefelsäure befreit und sodann hoch erhitzt. Die festen Massen werden dann in passenden Lösungsmitteln gelöst **(D. R. P. 129 166.)**

Schnell trocknende, für das Spritzverfahren geeignete Lackfarben erhält man durch Lösen der bei der Schwefelsäurewaschung von Steinkohlenteerölen unter Vermeidung der Verkohlung erhaltenen Harze in flüchtigen Lösungsmitteln unter Zusatz von Körperfarben, Sikkativen, trocknenden Ölen und Kopalen oder anderen Harzen. **(D. R. P. 324 722.)**

Nach **R. Wagner,** Theorie und Praxis der Gewerbe, Leipzig 1864, 5 Bd., S. 203, kocht man zur Herstellung eines Asphaltlackes 29 kg Leinöl, setzt dreimal hintereinander eine Lösung von je 5 kg syrischem Asphalt in je 10 kg Leinöl zu, verrührt mit je $3^1/_2$ kg Mennige und Bleiglätte und $1^1/_2$ kg Zinkvitriol, läßt die Masse noch einige Stunden kochen und bringt sie nach dem Erkalten in Pillenform. Zum Gebrauch löst man das Produkt in Terpentinöl (für obige Mengen 140 kg) und gießt die Lösung durch ein feines Drahtsieb.

Einen Asphaltlack für Kutschen und Eisenbahnwagen erhält man nach **Thenius,** Verwertung des Steinkohlenteers, Wien 1878, S. 129, durch Verschmelzen von je 10 kg Kopal, Kolophonium, Naturasphalt und Pech mit je 2 kg Wachs und venetianischem Terpentin; schließ-

lich verrührt man noch mit je 10 kg Leinölfirnis, Terpentinöl und Benzol und mit 2 kg schwerem Harzöl und verdünnt evtl. noch mit 5—10 kg Benzin.

Oder man kocht ein Gemenge von Asphalt oder Goudron und Paraffin mit Leinöl, worauf man das Gemisch erkalten läßt und ihm kurz vor dem Gebrauch unter Erhitzen ein trocknendes Öl und Sikkativ zusetzt. Die erhaltene Substanz soll als wasserdichter und dampfbeständiger Überzug dienen. **(E. P. 5002/1913.)**

Eine größere Zahl von Vorschriften zur Herstellung von Asphaltlacken findet sich in **Farbe und Lack, 1912, 96.** Man geht bei der Herstellung dieser für die verschiedenartigsten Zwecke verwendbaren Tauch- oder Überzugslacken von dem durch seine Säureunempfindlichkeit ausgezeichneten Gilsonitasphalt aus, verschmilzt z. B. 10 Tl. dieser Substanz mit 5 Tl. Thüringer Asphalt, 8 Tl. präpariertem Harz, 2 Tl. Firnis und löst die Schmelze in 20 Tl. Benzin und 3 Tl. Benzol.

Zur Herstellung eines besonders schnell trocknenden Asphaltlackes erhitzt man nach **Techn. Rundsch. 1908, 718** ein Gemenge von 5 kg syrischem Asphalt, 2 kg Harzkalk, je 1 kg Holzöl und Dicköl und 7 kg Benzin. Der Harzkalk wird durch Erhitzen von 20 kg Harz mit 3 kg trockenem Kalkpulver (Calciumoxyd) auf 290° erhalten. Man gießt diese Masse, die durch Neutralisation der freien Harzsäure gehärtet wird, auf kalte Platten, läßt sie daselbst erstarren und mahlt sie dann.

Nach **A. P. 967 337** nitriert man Asphalt zur Herstellung elastischer Lacke mit Salpetersäure, gießt die Masse nach Entfernung der nicht nitrierten oben schwimmenden Bestandteile in Wasser und behandelt die ausgefallenen, gewaschenen und getrockneten Nitrokörper mit Lösungsmitteln.

Weitere Vorschriften zur Gewinnung von Asphaltlacken aus wechselnden Mengen von Steinkohlenteerasphalt, amerikanischen Asphalt, dunklem Kolophonium in Leinölfirnis, Harzöl, unter Zusatz von Manganoxydhydrat oder Bleiglätte oder durch Erhitzen von Asphalt, Schwefel, Leinölfirnis auf etwa 180° und Verdünnen der abgekühlten, schaumfreien Mischung mit Terpentinöl finden sich z. B. in den **D. R. P. 93 309, 208 753** und **A. P. 842 615.**

Nach **Nöthling** (l. c.) erhält man einen erprobten Asphaltlack für Gußeisen durch Verrühren einer filtrierten Lösung von 60 Tl. Asphaltpulver in 40 Tl. Benzol mit einer Lösung von 2½ Tl. Copaivabalsam und 5 Tl. Elemiharz in Benzol. — Vgl. **Bd. I [84].**

Zur Herstellung schützender Überzüge auf Flächen beliebiger Art bestreicht man sie zunächst mit einer wässerigen Paste aus Pech, Asphalt und Ton, evtl. unter Zusatz von Graphit, Schwefel, Seife, Wachsarten und verdünnter Säure und überzieht die getrocknete Schicht mit einer flüchtigen organischen Flüssigkeit, die, wie z. B. Erdöl, Terpentinöl oder leichte Teeröle, mit oder ohne Zusatz von Paraffin oder nichtflüchtigen Lösungsmitteln auf die festen organischen Grundstoffe des Anstriches lösend wirkt, wodurch diese sich mit den mineralischen Mischbestandteilen zu einer wasserundurchlässigen, zusammenhängenden Schutzdecke vereinigen. **(D. R. P. 296 271.)** Nach dem Zusatzpatent ersetzt man die Lösungsmittel durch Wärmestrahlung und schmilzt die Bitumenkörper so zusammen. **(D. R. P. 298 708.)**

147. Isolierlacke, -anstriche, -bänder.

Ein guter Isolierlack soll bei einer Dicke der Lackschicht von 0,025 mm eine Isolierfestigkeit von 1000 Volt besitzen, er muß gut haften, schnell trocknen und genügend elastisch sein, um Temperaturveränderungen auszuhalten. Verlangt werden ferner genügende Feuersicherheit, Widerstandskraft gegen Chemikalien und äußere Einflüsse, geringe Hygroskopizität und lange Gebrauchsfähigkeit. Als Material dienen natürliche und künstliche Harze, die man in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, besonders zusammen mit Leinölfirnis, verarbeitet und denen man, je nach dem Verwendungszweck, noch Schwefel, Cellulosederivate usw. zusetzt. **(M. Bottler, Elektrotechn. Ztg. 1917, 149.)**

Von einem guten Isolierlack verlangt man, daß er bei genügender Dünnflüssigkeit nach dem Durchgange des elektrischen Stromes durch die Leitung nicht spröde und rissig wird. Es sollen daher nach **Farbe und Lack 1912, 59** nur harzfreie oder harzarme Lösungen von Leinöl, Kautschuk, Asphalt u. dgl. verwendet werden.

Zum Isolieren von Telegraphendrähten verwendet man nach **E. P. 229/1881** eine Lösung, die man erhält durch Kochen von Kautschukabfällen mit Wasser, Vermischen mit 2—10% Palmöl, Behandlung der Masse mit Terpentindämpfen und Verrühren mit 2—10% Harz.

Ein isolierender Anstrich wird nach **D. R. P. 93 309 (vgl. D. R. P. 132 661)** hergestellt durch Eindampfen einer Lösung von 19 Tl. Dammar und 5 Tl. Asphalt in 20 Tl. Terpentin bis zu einer Konzentration von 20—25° Bé und Hinzufügen einer Mischung von je 28 Tl. Graphit und Chinaclay mit 21 Tl. Terpentin. Das Ganze wird bei etwa 90° innig vermengt, fein gemahlen und durch Verdünnen mit 10 Tl. Benzin gebrauchsfähig gemacht.

Einen den elektrischen Strom leitenden und einen isolierenden Körper erhält man nach **D. R. P. 98 278** durch Filtrieren einer mit Hilfe geeigneter Flüssigkeiten erhaltenen Lösung von Teer, Asphalt, Pech u. dgl. Durch diesen Vorgang sollen die unlöslichen, gut leitenden Bestandteile von der Lösung getrennt werden, die nach Abdestillieren des Lösungsmittels die isolierend wirkenden Bestandteile enthält.

Ein wasserdichter, isolierender, gegen Sonnenstrahlung widerstandsfähiger Lack wird nach **D. R. P. 114 488** hergestellt durch Lösen des bei der Destillation von Ricinusöl verbleibenden kautschukartigen Rückstandes in Kohlenwasserstoffen oder in Spiritus.

Nach **D. R. P. 208 753** erhält man einen isolierenden Überzug, der genügend elastisch und überdies säure-, alkali-, feuer- und wasserfest ist, dem elektrischen Strom großen Widerstand entgegensetzt und eine Temperatur von 600° aushält, durch Erhitzen von 50 Tl. Dorschlebertran mit 45 Tl. Pinolin und 5 Tl. Manganresinat auf 275°. Man läßt erkalten, erhitzt abermals auf dieselbe Temperatur und wiederholt dieses Verfahren, bis die Masse eine honigdicke, zähe Konsistenz besitzt. Der Anstrich wird auf das hitzebeständige Material, z. B. auf Kupferblech, das man vorher auf 150° erhitzt hat, aufgestrichen und bei 450° eingebrannt.

Zum Isolieren von Drähten eignen sich nach **D. R. P. 246 038** am besten die harzartigen Stoffe, die man erhält, wenn man Schwefelammonium mit Formaldehyd kondensiert **[104]**. Diese Produkte, die für sich oder auch in geeigneten Lösungsmitteln als Isoliermassen, zur Imprägnierung von Holz und Faserstoffen usw. verwendbar sind, zeichnen sich durch ihre hohe Widerstandsfähigkeit gegen alkalische Lösungen aus.

Ein Streichisolierlack, der einer Spannung von über 3000 Volt widersteht, für Tauchzwecke jedoch weniger geeignet ist, wird nach **Kunststoffe 1911, 119** erhalten durch Vermischen von 68 Tl. Leinölfirnis und 4 Tl. Mangansikkativ mit 28 Tl. 10proz. Kautschuklösung. Wird die Masse bei zu hoher Temperatur getrocknet, so treten Tropfenränder auf, und der Lack muß dann durch Zusatz erhöhter Mengen Lösungsmittel verdünnt werden.

Andere Vorschriften zur Erzeugung von Tauchisolierlacken für Anker, Spulen usw. finden sich in **Techn. Rundsch. 1911, 97.** — Vgl. **[37]**.

Zur Isolierung feiner Drähte überzieht man sie nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1908, 280** mit einer 0,01 mm dicken Schicht von Celluloseacetat.

Zum Imprägnieren umsponnener Drähte verwendet man nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 554** am besten reines Bienenwachs oder die unter dem Namen Chatterton-Compound bekannte billigere Mischung, die aus einem verschmolzenen Gemenge von 65 Tl. Guttapercha, 18 Tl. Holzteer und 25 Tl. Harz oder Kolophonium besteht.

Nach **D. R. P. 223 071** werden Körper, die zur Bereitung von Lacken, als Farbenbindemittel und zu Isolationszwecken geeignet sind, erhalten, wenn man beispielsweise 7 g Stärke mit 5 g Hydrocellulose und 15 g Lein-, Holz- oder Ricinusölsäure mehrere Stunden, evtl. im Kohlensäure- oder Leuchtgasstrome, auf 250—350° erhitzt. Man reinigt die Masse mittels Benzols und vulkanisiert kalt oder warm mit Chlorschwefel oder Schwefelkohlenstoff. Schließlich wäscht man zuerst mit einer schwachen Sodalösung und dann mit Wasser aus. Die Produkte sind sehr widerstandsfähig gegen chemische Agenzien und lassen sich mit Bindemitteln oder Sauerstoffüberträgern zu festen Körpern verarbeiten.

Zum Überziehen von Formstücken mit isolierenden Lackschichten drückt man den zu überziehenden Körper in eine genau seiner Form angepaßte Stahlmatrize, die mit dem Lack gefüllt ist und eine elektrische Heizvorrichtung erhält, so daß der eingedrückte, heiß zu überziehende Körper durch das an den Rändern in die Höhe steigende Material überzogen wird. **(D. R. P. 297 338.)**

Die Herstellung der Isolierbänder beruht auf der Eigenschaft des geschmolzenen Kautschuks und des hocherhitzten und zersetzten Leinöles, sehr lange klebrig zu bleiben, so daß man die Baumwoll- oder Leinenstreifen einfach mit einem Gemenge dieser Stoffe unter Zusatz von Pech oder Stearingoudron imprägnieren oder bestreichen kann. **(Techn. Rundsch. 1905, 467.)**

Als Isolierband kann man aber auch das sog. amerikanische Heftpflaster verwenden, das nach **Dieterich**, Pharm. Manual, Berlin 1913, folgendermaßen hergestellt wird: Man schmilzt 30 g Harzöl, je 40 g gelbes Kolophonium und Copaivabalsam, 20 g Lärchenterpentin und 12 g Wachs, seiht das flüssige Gemenge in eine weithalsige Blechflasche, setzt 600 g Äther und 100 g in kleine Stücke geschnittenen Parakautschuk hinzu, rührt um, bis sich eine gleichmäßige Masse gebildet hat, ergänzt das Gewicht des Gemenges mit Äther auf 800 g, streicht die Masse kalt mittels Streichmaschinen auf sehr dichten Schirting und schneidet den Stoff in Bandform.

Ein Isolierband für elektrische Zwecke wird in der Weise hergestellt, daß man Gewebe- oder Papierstreifen ein- oder beiderseitig mit einer nicht klebenden, isolierend wirkenden Schicht von Harz, Nitro- oder Acetylcellulose, Kautschuk usw. versieht und die Streifenrollen vor dem Gebrauch in dicht schließenden Wickelbehältern mit einem den aufgebrachten Stoff lösenden flüchtigen Mittel befeuchtet. **(D. R. P. 351 869.)**

Lackfarben.

148. Literatur und Allgemeines über Farblacke und Farben.

Deutschl. Farblacke 1/2 1914 E.: 462; A.: 16 283 dz.

Zerr, G., und R. Rübencamp, Handbuch der Farbenfabrikation. Lehrbuch der Fabrikation, Untersuchung und Verwendung aller in der Praxis vorkommenden Körperfarben. Berlin 1909. — Staeble, R., Die neueren Farbstoffe der Pigmentfarbenindustrie mit besonderer Berück-

sichtigung der einschlägigen Patente. Berlin 1910. — Church, A. H., Farben und Malerei. München 1908. — Rehlmann, E., Über die Farbstoffe der Malerei. Leipzig 1916. — Mayer, K., Die Farbenmischungslehre und ihre praktische Anwendung. Berlin 1911. — Rose, F., Die Mineralfarben. Leipzig 1916. — Pöschl, V., Farbwarenkunde nebst Grundlagen der Giftlehre. Leipzig 1921.

Über Ostwalds Farbenlehre und die praktische Anwendung der Farbenplatten mit denen dem Aquarellmaler direkt harmonisch wirkende Farbkompositionen zur Verfügung gestellt werden, siehe **F. Koerber, Umschau 24, 101.** Vgl. dagegen die Äußerungen von **H. Pomeranz** in **Textilber. ü. Wiss., Ind. u. Hand. I, 126.**

Siehe auch den Literaturbericht über Farbstoffe, Körperfarben und Lacke für das Jahr 1919 von **Utz** in **Farbenztg. 25, 1086 ff.** und die Zusammenstellung über Apparate in der Farben- und Lackindustrie, **ebd. 1919, 904 ff.**

Über die Verwendungsmöglichkeit der Teerfarblacke in der Spielwarenindustrie siehe **Farbenztg. 1917, 1107 u. 1130;** über die Färbekraft der Farblacke **ebd. 17, 2749.**

Die Anwendung der basischen Farbstoffe in der Farblackindustrie bespricht **H. Wagner** in **Chem.-Ztg. 1922, 801.** Vgl. **ebd. S. 174.**

Über die vergleichende Prüfung verschiedener Pigmentfarben auf ihre Brauchbarkeit in der Malerei, insbesondere in der Kunstmalerei, siehe **E. Täuber, Farbenztg. 1910, 1830, 1882.**

Die moderne Farblackindustrie beschreibt **H. Wagner in Chem.-Ztg. 1922, 174.**

Farblacke oder Pigmentfarben sind Verbindungen von Metallsäure und Farbstoffbase oder Metallbase und Farbstoffsäure. Sie werden durch Fällung von Farbstoffen auf geeignete Substrate nach speziellen, den Bedürfnissen entsprechenden Vorschriften hergestellt. Die Farblacksubstrate sind Körper, die mit dem Farbstoff eine Verbindung, eben diesen Lack bilden, während andere Stoffe, die man den Farbstofflösungen während der Lackbildung zusetzt, im fertigen Lack nur als innig mit ihm gemengte Träger der gefärbten Verbindung erscheinen. So adsorbieren beispielsweise Aluminiumphosphat und seine Calciumverbindung, ebenso wie Aluminiumarsenit und unlösliche Salze der Öl- und Stearinsäure die basischen Farbstoffe mehr oder weniger stark, während saure Farbstoffe in erster Linie auf Bariumunterlagen beständige Farblacke bilden.

Die Substrate, d. h. die Füllstoffe, die mit dem betreffenden Farbstoff zusammen den Farblack bilden, dienen nicht nur als Verdünnungsmittel für die außerordentlich intensiv färbenden Teerfarbstoffe, sondern sie sind es, die dem Anstrich vermöge ihres starken Lichtbrechungsvermögens überhaupt erst Körperhaftigkeit, also Deckkraft, verleihen. Diese ist auch abhängig von der Art des Öles, das als Farbbindemittel dient, und von der Art, wie die Farbe angerieben wird. Der Wert der letzteren erscheint nach **Kreylig** gegeben durch Anforderungen, die man an ihre Brillanz, Nuance, Deck- und Färbekraft, Mischungsfähigkeit, Haltbarkeit und Feinheit stellen kann.

W. Ostwald unterscheidet prinzipiell die Farblacke von den Füllfarben. Erstere sind die Produkte der Wechselwirkung von Farbstoff und Metallsalz, bzw. dem aus letzterem z. B. auf der Textilfaser gebildeten basischen Salz oder Metallhydroxyd oder von Farbstoff und hochmolekularer organischer Säure (Gerbsäure), die Füllfarben entstehen hingegen dadurch, daß ein Farbstoff oder Farblack auf einem Substrat, z. B. auf Schwerspat oder Lithopon gefällt wird. **(Kolloid-Z. 17, 65.)**

Die wichtigsten Substrate für diese Zwecke sind Schwerspat, Tonerdehydrat und für basische Farben weißer Fixierton, Kaolin und Grünerde, Fällungsmittel sind namentlich Chlorbarium, Bleisalze, Tannin und Harzseife.

Die Herstellung der Farblacke, also der Fixierungsprodukte von Farbstoffen, durch mineralische Niederschläge erfordert eine sehr exakte Arbeitsweise, da vor allem physikalische Momente, besonders der Grad der Verdünnung, die Fällungstemperatur und das Trocknen der Lacke auf die Nuance und den Glanz des Endproduktes hohen Einfluß ausüben. Das billigste und darum wohl gebräuchlichste Verfahren ist die Methode der Fällung mittels Aluminiumsulfat-Bariumchlorids. Zweckmäßiger wird das erstere durch Alaun ersetzt, da die Lackfarben weicher ausfallen als mit Sulfat und sich daher besonders gut für Druckverfahren eignen. Bei der Fällung von Bariumcarbonat aus dem Chlorid mit Soda muß ein Carbonatüberschuß unbedingt vermieden werden, da die Soda Ton und Glanz des Farblackes stark schädigt. Empfehlenswerter ist daher die Phosphatmethode der Fällung einer mit der genau berechneten Sodamenge versetzten Natriumphosphatlösung mit der den Farbstoff enthaltenden Aluminiumsulfatlösung. Schließlich wäre für die Herstellung weicher Lacke noch die Aluminiumsulfat-Kalkmethode hervorzuheben, bei der man unter Zusatz frisch bereiteter Kalkmilch oder auch aufgeschlämmter Kreide allerdings nur bei großer Aufmerksamkeit zuverlässige Resultate erhält.

Hervorhebenswert ist, daß alle Fällungsfarben um so wertvoller, lebhafter und feuriger sind, je verdünnter die Lösung ist, aus der sie niedergeschlagen werden. Auch die Temperatur der Lösungen, die Art des Rührens und die Gründlichkeit des Auswaschens, ebenso wie andere Umstände, denen in den Neueinrichtungen der Anlagen Rechnung getragen werden muß, kommen sehr in Betracht. Allgemein gilt, daß in stark konzentrierten Lösungen der Lack weich, aber ungleich gefärbt ausfällt und nur geringes Deckvermögen hat, bei zu großer Verdünnung hingegen der Lack nur langsam zu einer glasähnlichen, schlecht deckenden Schicht eintrocknet. Die Wahl der Methode muß sich stets nach der Anwendungsart der Lackfarbe richten. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 647.)**

Wertvolle Hinweise über die Art der Niederschlagsbottiche, Rührwerke, Naßtrommeln, Knetmaschinen und Fällungsgefäße, ferner über die verschiedenen Fällungsverfahren (Tonerde, Bariumchlorid) und über die direkten Fällungen der basischen Teerfarbstoffe mit Tannin, Türkischrotöl oder Seifenlösungen finden sich in **Farbenztg. 21, 1250.**

Nachstehend die Beispiele einiger Verfahren zur Herstellung von Farblacken:

Verfahren I: 60 kg schwefelsaure Tonerde (1 : 25 heiß gelöst) mit 20 kg Soda calc. (1 : 20 heiß gelöst) versetzen. 75—100 kg Schwerspat eintragen und 20—30 kg Farbstoff (1 : 100 gelöst) zugeben. Bei 30° C mit 80—90 kg Chlorbarium (1 : 20 gelöst) fällen.

Verfahren II: 100 kg Schwerspat mit warmer Lösung von 6 kg Soda calc. (1 : 20) anschlemmen und nacheinander zusetzen: 10 kg Farbstoff (1 : 100), 20 kg Chlorbarium kryst. (1 : 20), 13 kg schwefelsaure Tonerde (1 : 20).

Verfahren III: 20 kg schwefelsaure Tonerde (1 : 25) mit 10 kg Soda calc. (1 : 20) mischen. 10 kg Farbstoff (1 : 50) zugeben und mit 25—30 kg Chlorbarium (1 : 20) fällen.

Verfahren IV: 150 kg Tonerdepaste, 10proz., mit 10 kg Farbstoff (1 : 50) anrühren und mit 10—16 kg Chlorbarium (1 : 20) fällen. Vgl. bezüglich des Näheren **Chem.-Ztg. 1912, 336** und **Farbe und Lack 1912, 123.**

Einige Teerfarbstoffe, die bei der Farblackbildung Verwendung finden, sind z. B. Safranin G extra O, B extra O, S 150. Diamantfuchsin Ia kl. Kryst. Neufuchsin O. Irisamin G. Rhodamin 6 G und B. Methylviolett BB 72 O, 3 BO, 6 BO. Krystallviolett 5 BO Pulver. Neumethylenblau N und GG. Methylenblau BB. Solidgrün kryst. O. Brillantgrün kryst. extra. Thioflavin T. Auramin O und II. Chrysoidinkrystalle, AG, FF. Tanninorange R, Pulver. Manchesterbraun GG, EE. Diaminechtgelb GG, FF. Paradiaminschwarz BB extra konz. **(Leop. Cassella & Co.)** Die Farbstoffe eignen sich auch allgemein zur Anwendung für die Anstrichtechnik, und zwar speziell für Mauern, Fassaden und Baumaterialien, ebenso wie zum Schönen der die Hauptmasse der Anstrichfarbe bildenden Erd- und Mineralfarben.

Zu den wichtigsten neueren Lackfarbstoffen zählen jene, die man aus ß-Naphthol und diazotierten Nitroanilinen, o-Anisidin und ß-Naphthylamin oder ihren Sulfosäuren erhält, ferner Thionaphthen- und einige Anthracenfarbstoffe, schließlich die Körper aus diazotierten Basen und ß-Oxynaphthoesäuren oder Pyrazolonen. **(H. Wagner, Farbenztg. 24, 882.)**

Die Herstellung einer Reihe Teerfarblacke als Ersatz für natürliche und Mineralfarben beschreibt **H. Wagner** in **Farbenztg. 25, 1719 u. 1770.**

Über die Verwendung von Teerfarbstoffen in der Anstrichtechnik, die Überführung der sonst wasserlöslichen Produkte in wasser- und ölunlösliche Form, die Eigenschaften und besonders die Lichtechtheit der Farblacke und deren Prüfung berichtet **A. Eibner** ausführlich in **Chem.-Ztg. 1907, 1252 u. 1298.**

Über Thioindigo und Indigo als Malfarben siehe **E. Täuber, Chem.-Ztg. 1908, 1032.**

Über künstlich, zumeist mit Teerfarbstoffen gefärbte Mineralfarben siehe **M. Bottler, Dingl. Journ. 308, 153.**

Siehe ferner: Über die Herstellung von roten Lackfarben, **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 647.**

Über Abendfarben, also Anstriche, die bei künstlicher Beleuchtung keinen anderen Ton zeigen als bei Tage (Ultramarinblau sieht z. B. bei künstlichem Lichte fast schwarz aus), siehe **Farbe und Lack 1912, 76,** woselbst auch zahlreiche Teer- und Mineralfarben angegeben sind, die diesen Zweck erfüllen. Man fällt die Farbstoffe, wenn es sich um Teerfarbenlacke handelt (Patentblau, Eosin, Rhodamin usw.), zumeist mit einem weißen Substrat, um die betreffende Farbe auf diese Weise aufzuhellen und benützt Leim und Casein als Bindemittel, wodurch der Farbton nach dem Trocknen ebenfalls heller wird.

149. Farblack-(Pigmentfarb-)bildung durch anorganische Fällungsmittel.

Über die Adsorption von Farbstoffen durch Tone und Talke berichtet **Rohland** in **Farbenztg. 18, 522.** Je reicher die Tone an kolloidalen Substanzen, also Hydroxyden des Siliciums, Aluminiums und Eisens sind, um so besser adsorbieren sie, jedoch nur Farbstoffe von großem Molekül und halten diese auch genügend fest, während einfache Mineralfarben, z. B. Kaliumdichromat und Cuprosulfat nicht aufgenommen werden. Die erhaltenen Ton-, Talk- und Kaolinfarben werden, obwohl die Farbstoffe vor der Adsorption wasserlöslich waren, in Wasser unlöslich und zeichnen sich dann durch erhöhte Lichtechtheit aus, vermutlich weil die kolloidalen Substanzen als Schutzhülle die bleichende Wirkung der Sonnenstrahlen abschwächen.

Von Kolloidton werden adsorbiert: Berlinerblau, Teerfarbstoffe und auch pflanzliche und tierische Farbstoffe kolloidaler Natur. Die verschiedenen Ockerarten adsorbieren unter verschiedenen Bedingungen, je nach ihrem Gehalt an Eisen und Tonerde und nach ihrer Herkunft und ihrem physikalischen Zustande zahlreiche Teerfarbstoffe, der Nitro-, Azo-, Di- und Triphenylmethan-, Pyronin-, Chinonimid- und Indigoreihe und können so zur Herstellung von Mineralfarbersatzfarben dienen. Man reibt die gefärbten Ocker wie üblich mit Gummiwasser, Lein- oder Mohnöl an und erhält so je nach der Art des Teerfarbstoffes zum Teil sehr lichtechte Färbungen. **(A. Bouchonnet,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 27.)**

Zur Darstellung von Farblacken in sehr lockerer Form kocht man die Farbstoffe mit Bittersalzlösung aus, versetzt das erkaltete Filtrat mit überschüssigem Ammoniumbicarbonat und erhitzt zum Sieden. Hierbei scheiden sich die an basisch-kohlensaure Magnesia gebundenen Farbstoffe in voluminöser Form aus, werden gewaschen und getrocknet. **(Elsners Chem.-techn. Mitt. 1866, 67.)**

Zur Abkürzung und Vereinfachung der gebräuchlichen Verfahren zur Herstellung von Farblacken, Tonerde-, Kalk- und Modefarben löst man die nötigen Farbstoffmengen in möglichst wenig heißem Wasser und vermahlt sie mit der auf einem Kollergange verteilten Tonmasse, bis ein kaum mehr feuchtes, gleichmäßig durchgefärbtes Produkt entsteht, so daß 3—4stündiges Trocknen des auf Horden ausgebreiteten Pulvers genügt, um es mahlen zu können. Kalkfarben sind allerdings nach dieser Methode schwer und nur mit einem Farbstoffgehalt von 2% (Kalkgrün) herstellbar, doch erzielt man sonst gute Resultate, wenn man zur Vermeidung stumpfer Färbungen mit den Wassermengen nicht gar zu sparsam umgeht und bezüglich ihrer Berechnung zur Grundlage nimmt, daß Ton etwa 7—8% Wasser aufzunehmen vermag. Näheres in **Farbenztg. 22, 262** u. **289.**

Nach einer von **M. Becker** beschriebenen Methode erzeugt man Farblacke oder Pigmentfarbkörper durch doppelte Umsetzung fester Stoffe bei Gegenwart des Krystallwassers eines oder beider Bestandteile. Man vermag so die Umsetzung z. B. von Zinksulfat mit Schlämmkreide zu bewirken oder in Teig- oder Pulverform gewonnene Pigmente direkt mit Leinölfirnissen zu Anstrich- oder Druckfarben vereinigen oder für die Herstellung von Aluminium-, Chrom- oder Eisenacetatbeizen durch doppelte Umsetzung ihrer Sulfate mit Blei-, Barium- oder Calciumacetat Lösungen von so hoher Konzentration zu gewinnen, wie sie auf dem üblichen Wege auch nicht annähernd so hoch erzielt werden können. Gegebenenfalls kann man die Umsetzung durch Zugabe geringer Mengen Glycerin, Alkohol, Eis, Wasser oder Kochsalz oder durch Zufuhr von Wärme fördern und spart in jedem Falle Filtrier- und Trockenoperationen, muß allerdings den Nachteil mit in Kauf nehmen, daß die Verunreinigungen der festen Rohstoffe in dem Endprodukt verbleiben, da man nicht filtrieren kann, sodaß Grundbedingung für die Ausübung des Verfahrens die Verwendung reinster Ausgangsmaterialien ist. **(Angew. Chem. 1913, III, 468).**

Zur Herstellung von Farblacken schlägt man den Farbstoff auf künstlichem, gefälltem Aluminiumsilicat nieder. Man fällt z. B. eine Lösung von 60 Tl. krystallisiertem Aluminiumsulfat in 100 l Wasser mit einer 10proz. Lösung von 20 Tl. calcinierter Soda und 45 Tl. 40 grädigem Wasserglas, fügt eine gleichfalls 10proz. Lösung von 75 Tl. Glaubersalz und dann die höchstens 2proz. Lösung des Farbstoffes, z. B. 60 Tl. Orange II gelöst in 3000 Tl. Wasser zu. Schließlich läßt man noch eine 10proz. Lösung von etwa 220 Tl. krystallisiertem Bariumchlorid zulaufen. Das Verhältnis des Natriums und der Kieselsäure zur Tonerde wechselt je nach der Art des verwendeten Farbstoffes. **(D. R. P. 198 319.)**

Zur Herstellung von Farblacken schlägt man die üblichen Farbstoffe auf künstlich aus Magnesiumsulfat und Wasserglas bereitetem Magnesiumsilicat nieder, wobei bei Bereitung des Silicates dem Wasserglas eine bestimmte Menge Alkali zugeführt werden muß, um einen allzu großen Überschuß an Kieselsäure zu vermeiden. Man löst also z. B. 160 Tl. Kieserit (mit 55% Magnesiumsulfat) in mindestens der zehnfachen Menge Wasser, läßt in dünnem Strahle eine Lösung von 100 Tl. 40proz. Wasserglas nebst 17 Tl. Ätznatron und 1000 Tl. Wasser zufließen, fügt noch eine verdünnte Lösung von Türkischrotöl und eine 10proz. Lösung von 185 Tl. Bariumchlorid zu, versetzt dann mit einer 1proz. Lösung z. B. von 12 Tl. Methylviolett B und abermals mit 3 Tl. Türkischrotöl und erhält so nach dem Auspressen etwa 700 Tl. eines teigförmigen, sehr feurigen Lackes. **(D. R. P. 227 905.)**

Zur Herstellung von Farbpigmenten verfährt man nach der in **D. R. P. 285 882** zur Bereitung von Chromgelb beschriebenen Weise **(Bd. I [723]).** Man gewinnt also durch halbstündiges Erhitzen eines künstlichen, feingepulverten Zeoliths mit einer 5proz. Aluminiumsulfatlösung zuerst die Tonerdeverbindung des basenaustauschenden Körpers, wäscht sie völlig aus und vermischt sie mit einer Lösung von alizarinmonosulfosaurem Natrium, worauf sich der rote Lack sofort abscheidet, der dann gewaschen, getrocknet und geschlämmt wird. **(D. R. P. 285 883.)**

Zur Herstellung von Farblacken aus basischen Teerfarbstoffen bedient man sich der Phosphormetawolframsäure oder ihrer Salze als Fällungsmittel und erhält so Lacke, die sich durch vollkommene Wasserechtheit und gegenüber den mit Natriumphosphat bereiteten Lacken durch besondere Lichtechtheit auszeichnen. **(D. R. P. 286 467.)** Nach dem Zusatzpatent verwendet man an Stelle von Phosphormetawolframsäure andere Phosphorwolframsäuren oder komplexe Verbindungen von Art der Silicowolframsäure oder Phosphormolybdänsäure, die ebenfalls ein besonderes Fällungsvermögen für basische Farbstoffe besitzen und Lacke von großer Schönheit und guter Lichtechtheit liefern. **(D. R. P. 289 878.)**

Über Herstellung von Wolframlacken aus einer löslichen Phosphorsalzverbindung, dem betreffenden Farbstoff und einer Säure, die in Gegenwart des Farbstoffes, ohne ihn anzugreifen, mit dem Wolframsalz ein Doppelsalz bildet, siehe **A. P. 1 378 882.**

Zur Herstellung von Deckfarben behandelt man möglichst tonfreies Talkum mit einer Metallsalzlösung und setzt die entstandenen Erzeugnisse mittels geeigneter Metallsalzlösungen oder mittels Lösungen lackbildender organischer Farbstoffe um. Der Ton verzögert das Trocknen des Bindemittels, besonders des Leinöles, während bei Verwendung des tonfreien Talkums schnell trocknende, farbkräftige, echte, glänzende Lackschichten auch mit Leinöl als Farbenbindemittel erhalten werden. **(D. R. P. 305 774.)**

150. Farblack-(Pigmentfarb-)bildung durch organische Fällungsmittel.

Aus dieser großen Reihe der organischen Lacke können nur einige Beispiele gebracht werden, die fertigen Produkte werden von den Teerfarbstoffabriken geliefert, die Lackbildung auf der Faser ist Sache des Textilchemikers.

Die zahlreichen Mißstände, die sich bei der Herstellung von Lackfarben aus Mineralfarben, Teerfarbstoffen und Lackträgern ergeben, sollen sich nach **D. R. P. 72 387** dadurch vermeiden lassen, daß man, statt die unlöslichen Farblacke zu verwenden, besonders für Zwecke der Zimmermalerei unlösliche, organische Farbkörper direkt aus den Bestandteilen auf den mineralischen Füllmitteln niederschlägt, ein Verfahren, das also jenem ähnelt, das in der Baumwollfärberei und im Zeugdruck schon seit langer Zeit geübt wird. Diese unlöslichen Verbindungen können entweder erhalten werden, wenn man die Metallsalze aromatischer Nitrosooxyverbindungen auf mineralischen Füllmitteln niederschlägt oder unlösliche Verbindungen aus Diazosalzen und aromatischen Oxykörpern auf ihnen ausfällt. Man löst beispielsweise 1 kg Resorcin in 500 l Wasser, schlämmt je 50 kg Leicht- und Schwerspat ein und versetzt mit der berechneten Menge Nitrit und 6 kg 40grädiger Eisenchloridlösung. Nach Zusatz von 2 kg Salzsäure fällt der licht-, luft- und kalkechte, tiefdunkle Farbstoff aus. Nach der zweiten Methode kann man beispielsweise zur Herstellung eines feurigen Miniumrotes einen Schlamm von 100 kg Schwerspat und 1 kg diazotiertem Paranitroanilin mit einer alkalischen Lösung von 1,8 kg 2-Naphthol verrühren. Bezüglich der weiteren zahlreichen Beispiele zur Herstellung solcher Farblacke, die sich durch bedeutend größere Licht- und Kalkechtheit gegenüber den wie üblich hergestellten Teerfarblacken auszeichnen sollen, sei auf das Original verwiesen.

Zur Herstellung von Tapeten-, Ölanstrich-, Buchdruck- und Steindruckfarben, die sich wegen ihrer Licht- und Wasserechtheit besonders für den Dreifarbendruck und die Aquarellmalerei eignen, verarbeitet man Naphthanthrachinon mit den üblichen Substraten. Für Ölanstrichfarbe mischt man z. B. 100 Tl. Schwerspat und 10 Tl. des trockenen Chinons, für Tapetenfarben verrührt man 10 Tl. Tonerdesulfat, 20 Tl. Schwerspat und die 5 Tl. des Chinons entsprechende Paste, setzt 5 Tl. Soda in wässeriger Lösung zu, filtriert und verwendet den Rückstand als Paste. Für Lithographie- und Dreifarbendruck wird eine wässerige, 5 Tl. des trockenen Körpers enthaltende Paste von Naphthanthrachinon in 50—100 Tl. Tonerdehydratpaste von etwa 4,5% Trockengehalt eingerührt, filtriert, getrocknet und gemahlen. Die erhaltenen Körperfarben zeigen eine klare grünstichig gelbe Nuance und übertreffen in den Echtheiten die Farblacke aus Chinolingelb und die Harz- und Öllacke des Auramins. **(D. R. P. 229 401.)**

Zur Herstellung von billigen, besonders in der Tapetenindustrie verwendbaren lichtechten Körperfarben tränkt man Kieselgur mit einer Tanninlösung oder mit den Lösungen geeigneter Säuren oder Stoffe, die die Eigenschaft besitzen Casein oder Albumin aus deren Lösung abzuscheiden, trocknet und bringt das stark sauer reagierende Material in Milch oder eine eiweißhaltige Lösung, wobei sich Casein bzw. Albumin auf der Gur niederschlagen und durch folgendes Kochen koaguliert und so festgehalten werden. Die so vorbereitete Gur wird nun mit Teerfarbstoffen oder dadurch mit Mineralfarben gefärbt, daß man auf ihr den farbigen Niederschlag erzeugt. Die Farben sind spezifisch sehr leicht, darum ausgiebig und sehr gut deckend. **(D. R. P. 248 619.)**

Zur Herstellung gut deckender, licht-, wasser- und kalkechter Körperfarben, die sich mit Albumin zusammen auch im Zeugdruck verwenden lassen, rührt man einen dünnen Teig aus 50 l Wasser und 10 kg einer 20proz. Paste des Kondensationsproduktes aus Phenylessigsäurechlorid und Indigo in eine Lösung von 10 kg Tonerdesulfat in 500 l Wasser ein, fügt dann bei 80° eine Lösung von 5 kg Barium- oder Calciumchlorid zu und fällt mittels einer Lösung von 5 kg Soda in 50 l Wasser. Schließlich wird filtriert, getrocknet und gemahlen. **(D. R. P. 254 684.)**

Zur Herstellung von Farblacken aus basischen Farbstoffen mit den Produkten des **D. R. P. 284 119** (Gerbextraktlösungsmittel aus Formaldehyd und Kresolsulfosäuren) arbeitet man bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme, bei An- oder Abwesenheit von Substraten oder Türkischrotöl und erhält so lebhaftere Nuancen, als wenn man die gebräuchlichen Fällungsmittel Tannin und Brechweinstein verwendet. Auch die Produkte des **D. R. P. 262 558** (Phenole und Phenolsulfosäuren mit Formaldehyd und Schwefelsäure) geben durch Fällung in Gegenwart von Basen oder Salzen ausgezeichnete Effekte. **(D. R. P. Anm. B. 74 976, Kl. 22 f.)**

Zur Erzeugung von Anstrich- und ähnlichen Farben vereinigt man ein Pigment in Gegenwart von Wasser mit weniger als 5% einer Metallseife und einem Farbträger (Öl) und erwärmt gelinde zur Verdrängung des Wassers bis dieses verdampft ist. Zur Anfertigung einer citronengelben Chromfarbe löst man also 45 Tl. Bleiacetat in Wasser, fügt 4,5 Tl. Schwefelsäure und 10,5 Tl. Kaliumbichromat zu, versetzt Niederschlag und Lösung, die freie Essigsäure und essigsaures Blei enthält, mit 0,9 Tl. der Lösung einer Talg- oder Fettseife, läßt absitzen, seiht den quarkähnlichen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser. Die Masse wird nun bei 60° mit 10 Volumteilen Leinöl vermischt, worauf man das alsbald abgeschiedene Wasser abgießt und die steife, in der Mischmaschine verbleibende Ölpaste so lange erwärmt, bis bei etwa 100° sämtliches Wasser ausgetrieben ist. Das wasserfreie Präparat kann dann je nach Wunsch verdünnt werden. **(D. R. P. 285 968.)**

151. Farbkörper benetzen, zerteilen, reinigen, löslich, lichtecht machen.

Um schwerbenetzbare Substanzen, z. B. Farblacke, Farbstoffe, Lycopodium oder andere pulverige Stoffe organischer oder anorganischer Natur leichter benetzbar zu machen, vermischt man sie innigst mit etwa $2^{1}/_{2}\%$ Seifenpulver bzw. mahlt das trockene Material mit trockener Soda, vermischt das Pulver mit flüssiger Ölsäure und erzeugt so die Seife innerhalb des zu benetzenden Materiales. **(D. R. P. 167 423** und **167 424.)**

Zur Verhinderung des Staubens, besonders organischer Farbstoffe, setzt man ihnen sehr geringe Mengen von leicht- oder zähflüssigen, nichtflüchtigen Mineralölen zu, mit denen sich die Farbstoffe sehr leicht mischen. Man erhält gleichmäßige feine Pulver, die sich trotz ihres Ölgehaltes leicht mit Wasser netzen und gleichmäßige Lösungen ergeben. **(D. R. P. 274 642.)**

Zur Erhöhung der Benetzbarkeit von Farben oder auch zur Vorbereitung von zu galvanisierenden oder zu verspiegelnden Flächen verwendet man die Taurocholsäure oder besser noch cholsaure Salze oder eine Mischung von Cholsäure mit Soda oder von Dyslysinen mit Alkalien. **(D. R. P. 318 217.)**

Zur Gewinnung von Körperfarben, Chromgelb, Zinkgelb, Farblacken in feinverteilter Form, bläst man die zur Fällung dienenden Salzlösungen durch ein senkrechtes, unten in ein horizontales Kreuz auslaufendes, in die Flüssigkeit eintauchendes, mit Öffnungen versehenes Rohr ein und läßt gleichzeitig eine Lösung von Olein (Ölsäure) in Spiritus einlaufen. Man erhält so die sehr feinverteilten Stoffe als lebhafte und deckstarke Produkte. **(D. R. P. 189 269.)**

Um in Wasser unlösliche Farbstoffe in feine Verteilung zu bringen, behandelt man sie oder ihre Lösungen, oder Suspensionen der Komponenten oder Leukokörper mit Sulfitcelluloseablauge oder mit Mischungen, die ähnliche Zusammensetzung zeigen, und erreicht in manchen Fällen eine Verteilung des Farbstoffes bis zu kolloidaler Form, so daß er bei Verwendung als Pigmentstoff besonders gut in die Poren der zu färbenden Stoffe eindringt. **(D. R. P. 222 191.)** Nach dem Zusatzpatent ersetzt man die Sulfitablauge durch Glycerinpech oder Polyglycerine, die man z. B. mit der vierfachen Menge Wasser und der zweieinhalbfachen Menge Tetrabromindigo als feinstes Pulver in der Teigpfanne vermischt. Nach etwa 1 Stunde zeigt der Farbstoff eine um das vielfache größere Ausgiebigkeit als vor der Behandlung. Ebenso kann man auch Rußfarben behandeln. **(D. R. P. 288 899.)** Nach dem weiteren Zusatzpatent ersetzt man die Sulfitablauge durch aromatische Sulfo- und Carbonsäuren (benzylierte Aminosulfosäuren), ferner durch Phenolsulfosäuren oder deren mit oder ohne Formaldehyd erhältlichen Kondensationsprodukte oder durch wasserlösliche, aromatische Sulfosäuren, die kein Phenolhydroxyl enthalten. Man erhält so nicht wie im **D. R. P. 237 368** fein verteilte, jedoch noch filtrierbare Farbstoffe (Indigo), sondern kolloidale Lösungen. **(D. R. P. 274 970.)** Auch die in **D. R. P. 237 368, 265 536** u. a. beschriebenen Verfahren der Überführung von Farbstoffen der Indigo- und Thioindigoreihe in fein verteilte Form sind schließlich auf das Gebiet anderer Farbstoffe, namentlich der Farblacke, anwendbar.

Zur Reinigung von Farbkörpern, besonders von organischen, salzhaltigen, mit Alkohol quellbaren Farbstoffen bzw. allgemein von in Wasser zum Teil dissoziierbaren und der Kataphorese nicht zugänglichen Substanzen und zur Trennung solcher Substanzen, die im Wasser wesentlich dissoziierbar sind von Stoffen (Gips, Erdalkaliphosphate oder -oxalate), die praktisch zwar als unlöslich gelten, immerhin aber noch einige Löslichkeit in Wasser besitzen, unterwirft man die Stoffe der elektroosmotischen Behandlung, wobei man sich einer nichtwässerigen Flüssigkeit bedient (z. B. Methylalkohol), in der sie nicht oder nur in unwesentlichen Mengen dissoziieren. **(D. R. P. 253 931.)**

Zur Herstellung von in Wasser, Fetten und Ölen löslichen Salzen organischer Farbbasen vermischt man zur Herstellung wasserunlöslichen fettsauren Salzes z. B. das Chlorhydrat von Methylviolett 6 B zuerst mit der berechneten Menge Schmierseife und fügt nun so lange eine konzentriert wässerige Lösung des Alkalisalzes der Benzylanilinsulfosäure zu, bis das erhaltene Produkt wasserlöslich geworden ist. Im Gemenge mit Firnissen eignen sich die Produkte zum Schönen von Buchdruckfarben. **(D. R. P. 182 454.)**

Zur Überführung von sonst wasserunlöslichen Stoffen wie Amylalkohol, Basen, Arzneimitteln, ätherischen Ölen oder Farbstoffen in Form wässeriger Lösungen bedient man sich wässeriger Lösungen von Carbaminsäureestern, die die genannten Stoffe aufnehmen und gut haltbare und sterilisierbare Lösungen geben. Durch Eindampfen kann man zu festen Präparaten gelangen, die als Gemenge der Lösungssubstanz und der gelösten Substanz durch Aufnahme von Wasser wieder in Lösung gebracht werden können. **(D. R. P. 313 726.)**

Um die Wirkung des Verbleichens blauer, grüner oder violetter bis blauschwarzer organischer Farben auszugleichen imprägniert man das gefärbte Material mit einem Ferrocyanid oder anderen Substanzen, die unter der Einwirkung des Lichtes Berlinerblau erzeugen, zum Zwecke, um die durch das Licht bewirkte Bleichung des ursprünglichen Farbstoffes aufzuheben. **(D. R. P. 121 504.)**

Zur Erhöhung der Lichtechtheit von Färbungen behandelt man die z. B. mit basischen Farbstoffen gefärbten Gewebe mit Lösungen von Zinkpolyglykosat nach. Man erhält letztere im Sinne der Gleichung

$$5\,C_6H_{12}O_6 + ZnCl_2 + 2\,NaOH = 5\,C_6H_{12}O_6 \cdot Zn(OH)_2 + 2\,NaCl$$

durch Behandlung von Stärkezucker oder Glykose mit einem Zinksalz z. B. durch inniges Ver-

mischen von 150 g Kartoffelstärkesirup mit 20 g 63grädiger Zinkchloridlauge und Zusatz von 28 g 35grädiger Natronlauge. Die klare, homogene, neutrale oder schwach alkalische Flüssigkeit wird direkt als solche verwendet bzw. man setzt das Präparat den betreffenden, zur Färbung des Gewebes bestimmten Teerfarbstoffen zu. **(D. R. P. 139 954** und **141 508.)**

Zur Verbesserung der Lichtechtheit von Färbungen behandelt man sie mit metaphosphorsauren Salzen nach und bildet so vermutlich komplexe, der Lichteinwirkung gegenüber widerstandsfähigere Verbindungen. **(D. R. P. 255 117.)** Nach dem Zusatzpatent setzt man dem Nachbehandlungsbade Glucose oder Dextrin oder andere reduzierende Substanzen zu, erhält also z. B. sehr lichtechte Färbungen, wenn man eine in üblicher Weise auf Tannin-Antimonbeize hergestellte 2proz. Rhodamin-O-Färbung durch eine Lösung passiert, die im Liter 50 g metaphosphorsaures Natron und 50 g Glucose enthält und hierauf trocknet. **(D. R. P. 257 876.)**

Zur Herstellung lichtbeständiger Farben bettet man ein Farbpigment (Teerfarben, Kupfer- und Nickelsalze, Ammoniakkupfer usw.), gelöst oder kolloidal, in das bei Temperaturen erheblich über 100° gewonnene, in Wasser unlösliche Reaktionsprodukt von Alizarinöl und Erdalkali- oder Aluminiumsalzen als Farbpigmentträger ein. Man erhitzt z. B. Alizarinöl und essigsaures Aluminiumoxyd und verarbeitet das erhaltene lackartig erhärtende Bindemittel zusammen mit Harz, Fett oder Öl, evtl. in Mischung mit Naphthalin, einem inerten Mineralpulver und dem Pigment. Unter Alizarinöl ist das neutralisierte Reaktionsprodukt von Planzenölen und Schwefelsäure zu verstehen. Man erhält sehr lichtbeständige, außerordentlich deckende Farben. **(D. R. P. 312 252.)**

152. Blei- und Zink-Öl- und -Anstrichfarben.

Deutschl. Blei-(Zink-Lithoponweiß u. a.) in Öl 1/2 1914 E.: 2116; A.: 13511 dz.
Deutschl. Dasselbe in Blechbüchsen u. a. 1/2 1914 E.: 1498; A.: 17383 dz.

Über Bleiweiß, seine Herstellung und seine Eigenschaften, besonders im Hinblick auf die Kunstmalerei, siehe **Techn. Mitt. f. Mal. 28, 198.** — Siehe auch **Bd. I [697].**

Interessante Hinweise auf das Verhalten des Zink- und Bleiweißes zum Leinöl finden sich in **Mitt. f. Mal. 28, 67.**

Über die Haltbarkeit von Zinkweiß- und Bleiweißanstrichen siehe **Farbenztg. 1908, 1241.**

Weiteres über das Verhalten der Farben unter den Bedingungen der Praxis mit besonderer Beziehung auf die Giftgefahr der Bleifarben bringt **Buchner** in **Bayer. Ind. u. Gew.-Bl. 101, 133.**

Über die rheinische Bleifarbenindustrie schreibt **G. Ad. Walter** in **Farbenztg. 1922, 1307.**

In **Farbenztg. 20, 652** u. **686** findet sich eine Beschreibung der Verarbeitung der Bleifarben für die Anstrichtechnik. Es werden behandelt: die Mahlfähigkeit, Kornfeinheit, Deckfähigkeit, Licht- und Wetterbeständigkeit, Trockenfähigkeit, Dauerhaftigkeit und der Einfluß der Temperatur auf die Farbenanstriche.

Über weiße Mineralfarben und die diesbezüglichen Patente berichtet **P. Beck** in **Chem. Ind. 1907, 270, 305** und **1913, 433** u. **470.** — S. a. **Bd. I [696].**

Bleiweiß- und Zinkweiß gehen mit dem als Lösungsmittel dienenden Leinölfirnis eine chemische Verbindung ein, sie bilden Blei- bzw. Zinkseifen. Zinkweiß ist für Innenanstriche geeigneter. Für die Ölmalerei eignet sich nach **E. Täuber, Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 318; Farbenztg. 1888, Nr. 17; Chem.-Ztg. 1910, 1126,** Bleiweiß besser als Zinkweiß, da letzteres leicht rissig wird. Lithoponanstriche sind elastischer und weicher als Bleiweiß, färben stärker kreidig ab als diese und zeigen bald Anrostungen. Zur Herstellung elastischer, nicht rissig werdender Unter- und Hintergrundmalereien kommt nur Bleiweiß in Betracht; seine Empfindlichkeit gegen Schwefelwasserstoff spielt nur eine sekundäre Rolle, da sich die im Trocknen begriffene Ölfarbe besonders im Sonnenlicht selbst gegen den Angriff des Schwefelwasserstoffes schützt, während im fertigen Gemälde der harzreiche Deckfirnis das Gas völlig fernhält.

Es ist bemerkenswert, daß trotz der zahlreichen sog. Bleiweiß-Ersatzmittel für die preußischen Staatsbahnen nach den bestehenden Vorschriften **(Techn. Mitt. f. Mal. 28, 144)** keine Ersatzstoffe, auch das Zinkweiß inbegriffen, verwendet werden dürfen, da nur mit reinem Bleiweiß hergestellte Anstriche genügend wetterbeständig sind.

Aus einer Arbeit von **M. Ragg**, über das Verhalten von Zinkweiß, Bleiweiß und Lithopon in Anstrichen **(Farbenztg. 1913, 578)** geht hervor, daß die Bleiweißanstriche wegen ihres größeren Gehaltes an unlöslichen basischen Seifen haltbarer sind als die Zinkweißmassen, während aus demselben Grunde (weil sie keine Seifen, wohl aber lösliche schwefelsaure Verbindungen enthalten) Lithoponanstriche zur Rostbildung neigen und leichter mechanisch abreibbar sind.

Allgemein empfiehlt es sich, einer Bleiweißfarbe für Innenanstriche Lithopon, für Außenanstriche jedoch Zinkweiß zuzusetzen, da letzteres infolge seiner höheren Ölaufnahmefähigkeit widerstandsfähiger gegen Feuchtigkeit ist, während andererseits Lithopon sich am Lichte wohl schwärzt, aber später weiß wird und weiß bleibt, während Zinkweiß sich dauernd grau verfärbt.

Über Zinkweißunechtheit siehe ferner **A. Eibner, Farbe und Lack 1920, 146.**

Nach **D. R. P. 81 008** erhält eine Bleisulfatanstrichfarbe zweckmäßig einen Zusatz von 1% Borax.

Schon **Th. Cobley (Dingl. Journ. 162, 317)** weist darauf hin, daß die Deckkraft des Bleiweißes gesteigert wird, und daß die Farbe schneller trocknet, wenn man es in feuchtem Zustande mit Boraxlösung behandelt.

Die praktische Herstellung einer Zinkweiß-Leinölfarbe ist in allen Einzelheiten in **Polyt. Zentr.-Bl. 1869, 1323** beschrieben.

In **Farbe und Lack 1920, 131, 139 u. 164** beschreibt **E. Stock** das Verhalten verschiedener Farblacke und Farben gegen Sodalösung und Zinkweiß in tabellarischer Form.

Über Zinox, das ist mit Öl verriebenes Zinkoxyd, und die günstigen Erfolge dieses Präparates gegenüber dem Bleiweiß findet sich über eine Arbeit von **G. Petit** ein kurzes Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 100.**

Nach einer Angabe von **Freemann** soll ein trockenes Gemenge von Blei- und Zinksulfat nicht nur unschädlich sein, sondern in Mischung mit Leinölfirnis auch die besten Bleiweißsorten an Deckkraft übertreffen. **(Jahr.-Ber. 1884, 405.)** Damit decken sich die neueren Anschauungen, denen zufolge man chemisch stabile, gut deckende, elastische und undurchsichtige Anstrichfarben, die nicht absetzen, gut trocknen und in das Material eindringen bzw. mit ihm verwachsen, nie aus einzelnen Pigmentfarbstoffen, sondern nur aus einem Gemisch mehrerer gewinnen kann, wobei naturgemäß das innige Vermahlen der Pigmentfarben, z. B. Bleiweiß, Zinkweiß und Neutralweiß, zusammen mit dem Bindemittel auf die Lebensdauer des Anstriches ebenfalls von größtem Einfluß ist. **(Farbenztg. 17, 1272.)** So verwendet man z. B. für Anstriche an der Meeresküste, z. B. von Leuchttürmen, Mischungen von 75% Bleiweiß und 25% Zinkweiß.

Es ist jedoch zu bedenken, daß eine Beimischung von Zinkweiß auf das Verschießen der meisten Farbstoffe, und zwar ebenso in wässerigen als im öligen Bindemittel beschleunigenden Einfluß ausübt (mit einziger Ausnahme des Pariserblaus). Siehe hierüber die ausführlichen Mitteilungen von **A. Eibner** in **Chem.-Ztg. 1911, 753, 774 u. 786.**

Nach Untersuchungen von **E. Täuber, Farbenztg. 19, 475,** beruht der schädliche Einfluß des Zinkweißes auf die Lichtechtheit der Aquarellfarben in erster Linie auf der Art des Bindemittels, da sich herausgestellt hat, daß Glycerin und Casein sehr günstig, Gummi arabicum hingegen schädlich einwirken. In zweiter Linie dürfte die Ursache des Mißstandes darin zu suchen sein, daß das Zinkweiß des Handels wahrscheinlich geringe Mengen Zinkmetall enthält, da durch Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd ein unschädliches Zinkweiß erhalten wurde.

Zur Vermeidung des Eindickens der Lackfarben muß man in der Zusammensetzung der Lacke Sorge tragen, daß nur Lithoponmarken verwendet werden, die frei von Zinkoxyd und Teerfarbstofflösungen sind und die keine größeren Mengen von Tonerdehydrat, Stärke, Kieselsäure, Kreide, Harzverbindungen oder auch nur Spuren von Zinn-, Antimon-, Blei- oder Zinkverbindungen enthalten. Außer der Zusammensetzung der Lacke in der genannten Art üben auch Feinheit und Feuchtigkeit der Farben einen Einfluß auf das sog. Schwimmen, das Eindicken und die Deckfähigkeit der Lackfarben aus. **(Farbenztg. 1917, 575 u. 800.)**

Eine zum Ausfüllen der Skalen bei Thermometern, der Buchstaben bei Schreibmaschinen, der Ziffern bei Maßstäben usw. geeignete weiße Farbe wird aus 28 g Zinkweiß, 28 g Schlämmkreide, 14 g trockenem Bleiweiß, 2 Tl. Lack und 1 Tl. eines Lackverdünners hergestellt und mittels eines Tuchlappens aufgetragen. Die erhabenen Stellen der Oberfläche reibt man mit einem in Spiritus getauchten Lappen ab. Wird eine rote Farbsubstanz gewünscht, so wird dem Lack Mennige beigemengt, soll ein gelber Hintergrund hergestellt werden, so gibt man gelbes Bleioxyd hinzu. **(Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1918, 154.)**

153. Rote Farbstoffe und -lacke, Mennige- und Zinnoberersatz.

Über die Verwendung der roten Pigmentteerfarbstoffe, die, was Echtheitseigenschaften und Beständigkeit anbetrifft, zum Teil die roten Mineralfarben übertreffen, siehe die Angaben in **Farbenztg. 21, 416 u. 439.**

Mit dem Namen Moderot (Signal-, Echt-, Universal-, Neu-, Fenster-, Export-, Schrift- und Schilderrot) bezeichnet man eine große Zahl von Farblacken und mit Substraten versetzten Pigmentteerfarbstoffen, die, je nach dem Farbstoff und dem Substrat, in der Praxis verschiedene Behandlung erfordern. So verarbeitet man für Leimanstrichfarben Ponceau- und Scharlachmarken mit Chlorbarium (seltener mit Blei- oder Zinnsalzen), während für die deckenden nicht lasierenden Ölanstriche unter Vermeidung öllöslicher Farbstoffe deckende Substrate verwendet werden müssen. Besonders die Ponceaulacke finden in Kombinationen mit Pigmentteerfarbstoffen viel Verwendung, doch eignen sie sich nur für Innenanstrich, in der Spielwaren-, Tapeten-, Buntpapier- und Papierfabrikation, da sie nicht sehr lichtbeständig und überdies kalkempfindlich sind. Zur Verarbeitung der ungleich mehr verbrauchten Pigmentteerfarbstoffe vermischt man sie entweder mit den Substraten oder bildet ihre Lacke mit Barium-, Calcium- oder Eisenchlorid oder auch Manganchlorür und erhält so sehr echte, lichtbeständige Moderotsorten, die völlig ölunlöslich sind, und wegen ihrer Alkaliwiderstandsfähigkeit auch zusammen mit Kalk aufgestrichen werden können. In **Farbenztg. 20, 489** ist die Herstellung dieser Moderotlacke beschrieben, auch finden sich Angaben über die Unterscheidung zwischen Ponceaufarblacken und Pigmentteerfarbstoffmoderot.

Jedenfalls behaupten die zwar weniger echten, jedoch durch andere gute Eigenschaften ausgezeichneten Ponceaufarben neben den ausgezeichnet echten Pigmentteerfarbstoffen ihren Platz. Über die Herstellung dieser Ponceaufarblacke, mit Chlorbarium allein oder zusammen mit Natrium- und Tonerdesulfat und Soda, bei feineren Lacken auch Kali- oder Natronalaun als Fällungsmittel und ihre Verwendung in der Tapeten- und Buntpapierindustrie, in den graphischen Gewerben, der Spielwaren- und Wachstuchfabrikation in Kattundruck, Lederfärberei und im Anstreichgewerbe siehe **Farbenztg. 21, 246.**

Ein völlig wetter- und lichtechtes Rot wird nach **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 38** auf einem Grundanstrich von Englischrot mit echtem Alizarin-Krapplack erhalten.

Über Rosa und andere gebrochene Farben für die Anstrichtechnik siehe **Farbe und Lack 1912, 415.** Außer dem lichtunechten Eosinlack finden zur Herstellung dieser Farbtöne in der Dekorationsmalerei, Spielwarenindustrie und Buntpapierfabrikation vor allem Litholrot R, Litholrubin B, Brillantlackrot R, Pigmentpurpur A, -rot B, -rubin R und andere Teerfarbenlacke Verwendung.

Die in der Anstreichtechnik vielfach verwendeten Eisenoxydrotfarben trocknen im allgemeinen für sich genügend gut, doch kann man die Trockenfähigkeit durch Zusatz von Gips als Streckmittel noch erhöhen, wogegen Schwerspat sie herabsetzt und deshalb, was die Dauerhaftigkeit der Anstriche anbetrifft, günstiger wirkt, so daß Bariumsulfat dem Gips als Streckmittel vorzuziehen ist. Die Eisenoxydanstriche sind gegen Licht völlig unempfindlich, ebenso werden sie von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd wenig angegriffen und bleiben gegen Alkalien völlig beständig, so daß sie für die Verarbeitung in Kalk, Zement und anderen alkalischen Bindemitteln die geeignetsten Farbkörper darstellen. **(Farbenztg. 21, 9.)**

Als Bleimennigeersatz verwendet man ausschließlich Azofarbstoffe (z. B. Azoorange auf weißen Substraten mit Chlorbarium, für echtere rote Farben Lackrot C-Extrakt, Litholechtrot 3 G, Helioechtrot G und RMT), da diese den feurigsten Ton mit vollkommener Löslichkeit in Wasser vereinigen und mit Chlorbarium restlos und zum Teil auch gut wasserecht ausfallen. Je nach der Qualität arbeitet man mit Gips, Kalkspat, Schwerspat oder mit den teueren Blanfix und Lithopon als Substrat und fällt den Farbstoff auf ihm entweder mit Chlorbarium allein oder gleichzeitig mit Tonerdesulfat und Soda aus. In **Farbenztg. 19, 536** finden sich Angaben über die Verwendungsweisen dieser hervorragend licht- und alkaliechten Bleimennigeersatzfarben.

Zur Gewinnung einer Mennigeimitation löst man nach **Biermann, Chem.-Ztg. 1911, 473,** Orange II in heißem Wasser, verrührt mit Schwerspat und setzt Chlorbariumlösung zu, wodurch der Farbstoff in unlöslicher Form auf dem Schwerspat niedergeschlagen wird. Zur Herstellung eines Rotlackes bedient man sich des Heliopurpurins. Als Fällungsmittel dient Bleizucker.

Ursprünglich verwendete man als Zinnoberimitation Bleimennige oder eine Fällung von Eosin durch Bleizucker oder Bleinitrat auf Bleimennige und erhielt so zwar sehr feurige, aber wenig lichtbeständige, in Spiritus unverwendbare Körperfarben, die bald durch die billigeren Ponceaufarbstoffe ersetzt wurden. Sie haben gegenüber den ersteren den Vorteil der Ölunlöslichkeit und einer gewissen Kalkbeständigkeit. Oder man setzt dem Eosin besonders zur Erzielung blaustichigerer Marken Ätznatron oder Erythrosin bzw. Rose bengale zu und schlägt diese auf einer Mischung von Schwerspat, Mennige und Bleiweiß als Farbstoffträger nieder. In neuester Zeit werden diese Zinnoberersatzfarben ausschließlich mit den licht-, kalk- und lackierechten Farblacken echter Teerfarbstoffe, z. B. Heliopurpurin 10 BL hergestellt bzw. man verwendet ausschließlich die allen Echtheitsansprüchen genügenden Pigmentteerfarbstoffe, insbesondere Pigmentrot GB und Litholrot RG. **(Farbenztg. 1917, 1242,** vgl. **ebd. 17, 2110.)**

154. Blaue und grüne Farbstoffe und -lacke.

Zur Herstellung der wenigen, jedoch hervorragend echten blauen basischen Teerfarblacke, ebenso auch der zahlreicheren sauren und der basischen violetten Teerfarblacke, verarbeitet man die Farbstoffe nach der Tonerdesulfat-Chlorbariummethode oder auch mit Tonerde-Kalk-Chlorbarium als Basis; die auf der Umsetzung feingemahlenen Gipses mit Bariumchlorid beruhende Fällungsmethode führt zu wenig echten und wenig lebhaften Farblacken. Die basischen blauen und violetten Teerfarbstoffe werden durch die verschiedenen Tonarten und Grünerden gebunden. Zur Erzeugung blauer Anstrichfarben arbeitet man fast ausschließlich nach dem Türkischrotöl-Zinksalzverfahren oder zur Gewinnung wasserechter Farblacke nach der Harzseifen-Alaunmethode. Zahlreiche Kombinationsmöglichkeiten zur Herstellung der verschiedenen blauen und violetten Teerfarblacke finden sich in **Farbenztg. 21, 936, 962 u. 993.**

Besonders das, abgesehen von seiner hohen Lichtbeständigkeit, sehr unechte Bremerblau läßt sich durch eine ganze Anzahl saurer (Patentblau, Neptungrün und -blau) und basischer (Nil-, Capri-, Methylenblau) Teerfarbstoffe ersetzen. Je nach dem Verwendungszweck wählt man als Lackbasis Blancfix und Lithopone oder arbeitet nach dem Alaun-Chlorbarium oder nach dem Tonerde-Kalk-Chlorbariumverfahren. Eine billige blaue Farbe, die lichtechter ist als Berlinerblau, erhält man durch Fixieren von Methylenblau auf geschlämmter Grünerde. **(Farbenztg. 21, 1061.)**

Als Ersatz für Ultramarinblau kommen in erster Linie verschiedene Viktoriablaumarken (B, R, 4 R) oder das Marineblau D 2 R X von der Bad. A. u. S.-F. bzw. den Höchster Farbwerken in Betracht. Man kann sich einen billigen Ultramarinblauersatz nach **Farbe und Lack**

1912, 8 selbst herstellen durch Fällen von Viktoriablau R auf Weißerde als Substrat oder aus Alkaliblau, Chinaclay und Bariumchlorid.

Auch für Stein- und Buchdruckfarben oder in der Buntpapierfabrikation ersetzt man Ultramarin durch Farblacke des Alkaliblaus oder durch die alkohol- und wasserbeständigen Reinblau- und Baumwollblausorten oder durch die zwar sehr wenig lichtechten, jedoch billigen Lacke des basischen Viktoriablaues, aus dem Grunde, weil das Ultramarin zu teuer ist, ferner in einigen Mischungen durch seinen Schwefelgehalt stört und in Firnis oder Lack geringes Deckvermögen besitzt. Für hellgrüne Ultramarintöne dient Brillantpatentblau AR, ferner für Leim- und Kalkultramarine die Kombination von Malachitgrün und Methylenblau auf Grün- und Weißerde als Ersatz. (**Farbenztg. 21, 1061**; vgl. **ebd. 1918, 888 u. 917.**)

Das ehemals aus Quercitron zusammen mit blauen Farben bereitete Resedagrün wird heute ausschließlich durch grüne Teerfarbstoffe (z. B. Guineagrün) erzeugt, die auf geeigneter Basis für sich allein schon den Farbton ergeben. (**Farbenztg. 17, 1499.**)

Zur Herstellung grüner Teerfarblacke kann man alle weißen und gelben Substrate, Schwerspat, Gips, Kreide, Zinkchromat, Ockerarten und Gelberden verwenden und von grünen Teerfarbstoffen hauptsächlich das basische Brillant- und Malachitgrün, ferner die sauren Farbstoffe Hansa-, Naphthol- und Säuregrün. Von den gelben Teerfarben sind am geeignetsten Chinolin-, Naphthol-, Walk-, Normal-, Säure-, Hansa-, Lithol-Echtgelb, Grafitol-Echtgelb, Auramin und Citronin. Blaue Teerfarbstoffe, die mit den gelben sehr feurige grüne Farblacke geben, sind vor allem das saure Patentblau und das basische Methylenblau. Diese grünen Teerfarblacke sind alkaliechter als die früher gebräuchlichen Flavin-Grünfarblacke, während ihre Lichtechtheit durch die Eigenart des als Substrat dienenden Tones bedingt ist. Neuerdings stellt man diese Lacke nicht mehr durch gemeinsame Fällung auf nassem Wege her, sondern arbeitet trocken und erhält so Mischungen von bisher unerreichtem Feuer und hoher Ausgiebigkeit. Für Kalkgrün werden Brillant- oder Malachitgrün mit grüner Erde als Substrat verwendet, da sie sonst zu lichtunecht sind. Grüne Anstrichfarben, die lichtechter und ebenso lebhaft sind wie Zinkgrün, mischt man aus G-Marken gelber Pigmentteerfarbstoffe mit Lithopon und setzt zur Imitation von Chromgrün Eisenoxydrot oder stark deckende Ockerarten zu. (**Farbenztg. 21, 542.**)

Als Export-Schweinfurtergrün werden häufig Mischungen von Schweinfurter- und Mitisgrünen mit giftfreien Farbstoffen erzeugt, die man durch Fällen von Brillantgrün und dem Holzfarbstoff Flavin auf Schwer- und Leichtspat erhält. Oder man verlackt Äthylgrün und Auramin mit Harzseife, die man mit Alaun und Zinksulfat fällt, oder man vermischt Brillantgrünlack mit Zinkgelb im Kollergang oder verarbeitet Patentblaulack mit hellem Hansagelb oder Litholechtgelbmarken. Aus einem Gemisch von Flavin und Brillantgrün auf Tonerdehydrat, Schwerspat oder Blancfix erhält man so zwar wasser- und lichtechte, aber alkali- und alkoholunbeständige Imitationen. Dagegen sind die mit Harzseife verlackten Auramine wenig, und ohne Tannin hergestellt, gar nicht lichtecht, allerdings mit wässerigen Bindemitteln gut streichbar, jedoch nicht völlig wasserecht. Die Ersatzfarben aus Zinkgelb und Brillantgrünlack sind nur im Firnis verwendbar, dann aber hervorragend lichtbeständig und von sehr reiner und feuriger Nuance. Überdies auf Kalk brauchbar sind ferner in Ölaufstrich gemischte Zinkgelb-Patentblaulacke, während für Leim-, Kalk-, Öl- und Firnisanstrich auch in Spritlacken die dann lichtbeständigen Schweinfurtergrün-Ersatzfarben brauchbar sind, die man durch trockenes Vermischen von Patentblaufarblacken und geeigneten gelben Pigmentteerfarbstoffen erzeugt. (**Farbenztg. 1918, 1106 u. 1185.**)

Unter Chromgrün versteht man im allgemeinen Mischungen von Bleichromaten, Berlinerblau und weißen Substraten ohne jeden weiteren Zusatz. Ölgrün heißen dagegen alle für den Ölanstrich brauchbaren Farben, die durch Chromgrün oder andere grüne Farbstoffe ihre Eigenfarbe erhalten. Die Ölgrüne können sämtlich in wässerigen Bindemitteln verwendet werden und enthalten an Stelle von Bleichromat häufig gelbe Pigmentteerfarbstoffe und an Stelle von Berlinerblau Methylenblau, Hansagrün oder Patentblau; wasserlösliche Teerfarbstoffe sollen nicht angewendet werden. Lebhafte Grünmischungen erzielt man mit Brillant- oder Malachitgrün. Ölgrüne müssen in erster Linie ölecht, deckfähig und lichtbeständig sein, auch dürfen sie sich im Firnis aufgestrichen nicht in dem Sinne verändern, daß einer der Mischungsbestandteile vielleicht auf Grund seines spez. Gewichtes besonders vortritt. In **Farbenztg. 20, 486** ist die Prüfung dieser Ölgrüne und besonders ein Verfahren beschrieben, nach dem man den auf Glas gemachten Firnisaufstrich in durchscheinendem Lichte betrachtet.

Grüne Pigmentfarben erhält man z. B. durch Umsetzung der üblichen Substrate mit Nitroso-β-naphthol als Bisulfitverbindung bei Gegenwart von Ferrosalzen, letztere bei Anwendung von holzessigsauerem Eisen in theoretischen, sonst in geringeren Mengen und bei evtl. Gegenwart von Türkischrotöl. (**D. R. P. 356 973.**)

155. Gelbe und graue Farbstoffe und -lacke.

Da die aus Bleichromaten bereiteten Chromfarben mit vielen, freie Harzsäure enthaltenden Öl- und Spritlacken leicht eindicken oder sogar feste Massen bilden verwendet man vermutlich auch wegen der vermeintlichen oder wirklichen Giftigkeit der echten Chromgelbfarben Imitationen, die man aus Teerfarbstoffen und rein weißen Substraten (Gips, Kreide, Schwerspat, Calcit, Weißton, Lithopon, Blancfix, Stärke) bildet. Unter den Teerfarbstoffen kommen vor allem Naphtholgelb und Auramin O, daneben die teureren Mikadogold-, Chloramin-, Direkt- und Echt-

lichtgelb, schließlich Thioflavin in Betracht. Auramin und Thioflavin werden wegen ihres ausgesprochen sauren Charakters am besten mit Bariumchlorid allein oder zusammen mit Tonerdesulfat und Soda auf den Substraten fixiert. **(Farbenztg. 20, 1032.)**

In neuester Zeit kommen vornehmlich Hansagelb (Höchst), Litholechtgelb (Badische), Helioechtgelb (Bayer) und Graphitolechtgelb (Griesheim) auf Schwerspat, Leichtspat und Kreide, bei feineren Anstrichfarben auf Blancfix als Substrat zur Anwendung. Zur Erhöhung der Deckkraft setzt man Lithopon zu. Ein Gelblack wird ferner aus Auramin und Schwerspat mit Tannin als Fällungsmittel hergestellt. **(Sehlke, Farbenztg. 1918, 888 u. 917.)**

Von den zahlreichen Kondensationsprodukten der Nitroaniline mit Formaldehyd sind für die Farblackbildung die geeignetsten jene, die aus o-Nitroanilin gebildet werden. Sie zeichnen sich durch ihre kräftige Färbung und ihre gute Licht-, besonders auch Kalkechtheit aus, die ihnen eine Fülle von Verwendungsmöglichkeiten, z. B. in der Tapeten- und Kalkfarbenindustrie eröffnen. Für die Anstrichfarbenfabrikation bildet allerdings das billige, gut deckende und wetterbeständige Chromgelb bisher den Hauptfarbstoff und auch in der Druckfarbenfabrikation finden die Nitroanilin-Formaldehydkondensationsprodukte, die durch bloßes Mischen mit den Substraten in die Lacke übergeführt werden können, nur in speziellen Fällen Anwendung. **(Farbenztg. 21, 86, 118.)**

Zur Herstellung von Farbmischungen für graue Lacke und Oberflächenüberzüge mischt man die Krystall- oder Teerfarblacke mit Schiefermehl, Holzasche, Graphit, Wiener Weiß, gebrannter Magnesia, Steinmehl, Kupferoxyd oder Zinkweiß bzw. zur Gewinnung einer mausgrauen Farbe Blauholzextrakt, Gelbholz und Sandelholz mit einer Lösung von Calciumbichromat, Kupfervitriol, Alaun und Schwefelsäure. Zum Nachdunkeln dieser Farbbeize wird noch Eisenchlorid zugesetzt. Das sog. Kanonengrau wird erzielt, wenn man das Gemenge von Graphitpulver und Aluminiumbronze zusammen mit glasklaren Lacken aufspritzt. Für Holz besonders geeignet ist eine Beize, die Naphthylamin, Kaliumchlorat, Stärke, Dextrin, Tragant und ferner eine Mischung von Salmiak, Essigsäure und Tournantöl enthält. **(Kunststoffe 1918, 107.)**

Über die Herstellung der grauen Mischfarben und die Schwierigkeiten, die sich dadurch ergeben, daß die Schwarzsorten nicht die gleichen sind, und die Lithopone ebenso wie die später verwendeten Bindemittel (Lacke, Firnis oder Leim) Nebenfärbungen besitzen, siehe **Farbenztg. 20, 124.**

156. Pflanzenfarbstoffe, Farbholzextrakte und ihre Behandlung.

Deutschl. Blauholz 1/2 1914 E.: 51958; A.: 1522 dz.
Deutschl. Blauholzextrakt 1/2 1914 E.: 10645; A.: 2679 dz.
Deutschl. Gelb- und Rotholz 1/2 1914 E.: 14760; A.: 235 dz.
Deutschl. Gelb- und Rotholzextrakt 1/2 1914 E.: 3911; A.: 958 dz.
Deutschl. Farbhölzer (pulv. ferm.) 1/2 1914 E.: 579; A.: 7739 dz.
Deutschl. Cochenille 1/2 1914 E.: 226; A.: 116 dz.
Deutschl. Cochenille, Karmin, Sepia u. a. 1/2 1914 E.: 29; A.: 34 dz.
Deutschl. Krappwurzel, Quercitron u. a. 1/2 1914 E.: 2993; A.: 1020 dz.

Briegl, P., Die chemische Erforschung der Naturfarbstoffe. Braunschweig 1921.

Über die in der Färberei noch verwendeten natürlichen Farbstoffe und ihre Wertbestimmung siehe **v. Cochenhausen, Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 1874.**

Früher wurden in der Buntpapierfabrikation und im Buch- und Steindruck häufig die sog. vegetabilischen Bronzen benützt, die aus Rot- und Blauholz hergestellt wurden und prächtige goldig oder metallisch schimmernde Reflexe ergaben. Man fällte beispielsweise nach **L. Denzer, Dingl. Journ. 126, 433** eine Blauholzlösung mit Zinnchlorid oder mit Natriumbichromat (unter evtl. Zusatz von Schwefelsäure), chlorsaurem Kali oder einem anderen Oxydationsmittel, das die Bildung der verschiedenen Töne bewirkte. Als Ersatz der Bronzen wurden besonders zu Beginn der Teerfarbstoffära auch die verschiedenen Fuchsinmarken, Methylenblau usf. verwendet.

Im Kampfe mit den Teerfarbstoffen hält sich von den Pflanzenfarbstoffen nur noch das Blauholz, da sein färbendes Prinzip, das Hämatein künstlich darzustellen sich nicht lohnen würde und andererseits dieser Farbstoff für die Leder- und Seidenfärberei heute noch unentbehrlich erscheint. Der bis vor kurzem noch viel verwendete Catechufarbstoff ist durch das Aufkommen der Indanthren- und Algolfarbstoffe nahezu völlig verdrängt worden.

Eigenartige Vorschläge zur Wiedereinführung von Pflanzenfarben macht **P. Montavon in Rev. mat. col. 1911, 98.** Verfasser wünscht, daß man in den Färbereischulen, wo, wie er meint, jetzt aus Bequemlichkeitsgründen nur noch die Teerfarbstoffe berücksichtigt werden, den Anfang macht, um den regelmäßiger färbenden natürlichen Farbstoffen Gleichberechtigung zu verschaffen, und bringt eine Anzahl von Vorschriften wie die verschiedenen Nuancen Maisgelb, Havannabraun, Altrosa, Altgold, Reseda, Olive und Bronze mit Quercitron, Cachou, Krapp usw. hergestellt werden sollen.

Früher verwendete man die Farbhölzer in der Färberei direkt in rohem, zerkleinertem Zustande, während sie in neuerer Zeit meistens in Spezialfabriken zunächst einer Fermentierung unterworfen werden, die den Zweck hat, die in dem Holze als Glykoside enthaltenen Farbstoffe durch alkalische oder saure Behandlung in Freiheit zu setzen. Die Extraktion der Farbhölzer

auf maschinellem Wege mit kochenden wässerigen Lösungen von Kochsalz, Salpeter oder Bisulfit und das Eintrocknen der Farbextrakte auf 20—30° Bé, meist unter Zusatz von Ferricyankalium, ist z. B. in **Techn. Rundsch. 1910, 87** kurz beschrieben.

Zur Klärung von Farbholzextrakten elektrolysiert man die aus dem geraspelten, schwach fermentierten Farbholz wie üblich durch halbstündiges Kochen mit Wasser unter 2,5 Atm. Druck erhaltene Brühe in der Stärke von 3° Bé bei 60° nach Zusatz von etwas Schwefelsäure und Bichromatlösung mittels Platindrahtgeflechtelektroden mit 60 Volt Spannung und 12 Amp. Stromdichte, neutralisiert dann nach Absetzung des Schlammes mit Strontium- oder Bariumcarbonat, kühlt ab, filtriert und dampft das Filtrat im Vakuum zum Extrakt ein. **(D. R. P. 80 036.)**

Zur Herstellung zerreiblicher Pflanzenfarbstoffe in fester Form werden ihre Extrakte nach **A. P. 894 965** mit Dextrin, Gummi, Tragant u. dgl. verrieben und getrocknet. Die erzielten Färbungen sollen reinere Töne zeigen als jene mit den Extrakten selbst.

Zur Steigerung des Färbevermögens von Blauholzextrakt setzt man dem zum Laugen des Holzes bestimmten Wasser Borate, Phosphate oder Silicate der festen Alkalien zu oder vermischt fertigen Blauholzextrakt mit einem dieser Salze bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur. **(D. R. P. 42 670.)**

Zur Herstellung eines festen Farbkörpers aus Hämatoxylin behandelt man es oder den Blauholzextrakt mit kalter konzentrierter wässeriger Nitritlösung. Der neue Körper färbt Seide grau bis tiefschwarz, während die bis dahin bekannten Blauholzfarbstoffe blau bis blauschwarz färbten. **(D. R. P. 162 010.)**

Zur Erhöhung der Ausgiebigkeit wasserlöslicher Pflanzenfarbstoffe kocht man ihre wässerigen Lösungen nach **D. R. P. 261 558** mit Zinkstaub und geringen Mengen eines Aluminiumsalzes oder, wenn es sich um Gewinnung von Farbstoffen für Nahrungsmittel handelt, mit Magnesiumpulver statt mit Zinkstaub. Die färbende Kraft der Produkte wird auf diese Weise gesteigert; ihre Widerstandsfähigkeit gegen organische Säuren wächst, wenn man den Flüssigkeiten Alaun oder schwefelsaure Tonerde und Formaldehyd zusetzt.

Über das Isohämatein, einen braunen Farbstoff aus dem Campecheholz, und seine Anwendung im Zeugdruck, ferner über Gewinnung von Doppelverbindungen organischer Säuren mit Hämatein und Metalloxyden siehe **D. R. P. 166 087** und **L. d'Andiran, Ind.-Ges. Mülhausen 1906, 385.**

Über den sandelholzartigen Rotholzfarbstoff Dura - Santalin (dunkelrote Wollfärbungen) berichtet **A. G. Perkin** in **J. Chem. Soc. 68, 220.**

Auch aus den getrockneten Wurzeln von Nymphaea alba kann man eine schöne graue Baumwollfarbe herstellen. Überhaupt würde es sich empfehlen, inländische Farbhölzer mehr als es bisher geschieht zur Färbung von Textilmaterialien und zur Herstellung von Farblacken heranzuziehen. **(J. Barfuss, Zeitschr. f. Textilind. 1919, 517.)**

Nach **Journ. Ind. Eng. Chem. 7, 806** liefert der mit Wasser erhaltene Extrakt aus Sägespänen der gelbblühenden Akazie (Robin. pseudoac. L.) eine braune Flüssigkeit, die mit Beizen ähnliche Färbungen ergibt wie die Schwarzeichen- oder Quercitronrinde. Mit Mangan kommt eine umbrabraune, mit Alaun eine gelbe Khakifarbe zustande.

Rave extrahierte aus gerösteten Mahagoni- und Palisanderholzabfällen einen Farbstoff, der nach dem Eindampfen des wässerigen Extraktes zur Sirupkonsistenz und schließlich zur Trockne alle Eigenschaften des Catechufarbstoffes besaß. **(Dingl. Journ. 210, 157.)**

Über das „Xilindrin", einen blaugrünen indigoiden Farbstoff, den man aus abgestorbenem Eichen-, Buchen- oder Birkenholz, in dem er zu 12—20% (?) enthalten sein soll, gewinnt, siehe **D. Gewerbeztg. 1868, Nr. 14.** Der schwach alkalische Holzextrakt wird mit Säure gefällt, worauf man den Niederschlag durch Umlösen aus alkalisch-alkoholischer Lösung reinigt. Der Farbstoff zieht essigsauer direkt blaugrün auf Wolle und Seide.

Zur Gewinnung von Lösungsmitteln für Farbstoffe neutralisiert man anorganische oder organische Basen (besonders Anilin, Chinolin, Naphthylamin oder deren Abkömmlinge) mit einer Säure und läßt die Verbindungen nicht auskrystallisieren, sondern setzt sie Farbstoffen zu, bei deren Eintrocknung es auf Hygroskopizität und Viscosität ankommt. Eine derartige Lösung, von der mindestens ein Bestandteil organischer Natur sein muß, erhält man z. B. durch Lösen von salzsaurem Anilin in überschüssiger Glykolsäure. 50 g Methylenblau lösen sich z. B. leicht bei gewöhnlicher Temperatur in einer 80proz. Lösung von 250 g glycerinsaurem Ammoniak, Pflanzenfarbstoffe (Cochenille, Brasilin, auch Chlorophyll) in einer mit Milchsäure umgesetzten konzentrierten wässerigen Dimethylanilinchlorhydratlösung usw. **(D. R. P. 300 939.)**

157. Krapplack, Chlorophyll, Blatt-(Gras-, Kraut-)farbstoffe.

Als Folge der Synthese des Alizarins durch **Graebe** und **Liebermann** hat der Krappbau stark abgenommen, doch liefert er immerhin noch relativ bedeutende Mengen des Krapplackes für die Pigmentfarbenindustrie. Von den beiden in Betracht kommenden Abarten, dem Wurzelkrapplack und dem Alizarinkrapplack, ist nur der erstere lichtecht und wird daher ausschließlich gewonnen. Zu diesem Zweck extrahiert man die gepulverte Wurzel mit Wasser, fällt die Lösung mit Schwefelsäure, wobei Alizarin in Lösung bleibt und die Purpurincarbonsäure sich abscheidet. Man löst sie in Tonerdesulfat und fällt den Lack bei 70° mit der genau berechneten Menge Soda. Auf andere Weise extrahiert man die Wurzel direkt mit

Tonerdesulfatlösung und fällt aus dem Extrakt den Wurzelkrapplack aus. Er findet wegen seiner hervorragenden Transparenz sein Hauptanwendungsgebiet in der Kunstmalerei. Nach einem besonders für die Kleinindustrie, sogar für den Laboratoriumsbetrieb besser als für den Fabriksbetrieb geeigneten Verfahren bildet man den Alizarinkrapplack aus Alizarin, Türkischrotöl und Tonerdehydrat, dessen Beschaffenheit für die Art des Lackes von größter Bedeutung ist. Je saurer die Tonerde ist, um so besser decken die Lacke. Das mit Lauge in der Kälte gefällte Tonerdehydrat ist weiß und deckend, wird beim Kochen transparent und liefert dann besonders leuchtende und intensive Lacke. Das fertige gepulverte getrocknete Produkt wird in der Tapetenindustrie, als Blechdruckfarbe und als Aquarell- oder Ölfarbe in der Glasmalerei viel verwendet. **(H. Cajar, Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 793.)**

Willstätter, R., und A. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin 1913.

Das Chlorophyll oder Blattgrün ist der Farbstoff, der die grüne Färbung der Pflanzen bedingt. Zu seiner Gewinnung wird Gras zuerst mit warmem oder schwach alkalisch reagierendem Wasser behandelt und hierauf 24 Stunden lang mit 10gräd. Natronlauge in Berührung gelassen. Aus dieser alkalischen Lösung wird das Chlorophyll durch Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure in der Wärme gefällt. Nach **Cordillot** ist es zweckmäßiger, das zerhackte Gras vorher einigemal mit Wasser auszukochen, dann erst mit Natronlauge zu behandeln und aus der Lösung das Chlorophyll durch Säuren als flockigen, schön grünen Niederschlag zu fällen. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1855, 940.)**

Aus dem Rohchlorophyll wird das Reinchlorophyll mittels Kalilauge und Äthers von dem zweiten darin enthaltenen gelben Farbstoff, dem Xantophyll, getrennt. Das Reinchlorophyll löst sich in Äther, Alkohol und Chloroform mit intensiv grüner Farbe unter roter Fluorescenz.

Zur Herstellung einer haltbaren, prächtig smaragdgrünen, rot fluorescierenden Chlorophylllösung extrahiert man möglichst gerbstofffreie Blätter, am besten Gras, mit siedendem Alkohol, filtriert, dampft das Filtrat zur Trockne, wäscht den schmierigen Rückstand mit heißem Wasser bis es farblos abläuft, nimmt mit kaltem Sprit auf, dampft die Lösung bis zur Krystallisation (etwa zur Hälfte) ein, löst die unreinen Krystalle in Alkohol und reduziert die Lösung mit Zinkstaub im Wasserbade. In dunkelblauen Flaschen ist die Lösung sehr beständig, im direkten Sonnenlicht zersetzt sie sich sehr rasch. Sie eignet sich zur völlig unschädlichen Färbung von Nahrungsmitteln, namentlich von Likören, in fettem Öl gelöst zur Ölfärbung. **(A. Tschirch, Archiv d. Pharm. 222, 129.)**

Das Chlorophyll des Handels kommt in ölflüssiger oder Teigform in den Verkehr, es ist in ätherischen Ölen, Mineralölen, Kalilauge, Natronlauge, Stearin, Wachsen, Wasserglas und Seife löslich. Es existieren auch Chlorophyllsorten, die wasser- und spritlöslich sind und für besondere Zwecke Verwendung finden. Zur Färbung von flüssigen Fetten, Vaselin, Wachskerzen usw. mit Chlorophyll wird dieses vorsichtig auf dem Wasserbade unter Rühren aufgelöst und der zu färbenden Substanz beigemischt. Zur Färbung von Seife wird das gelöste Chlorophyll dem Sude beigegeben. **(Seifenfabr. 32, 825.)**

Über die Anwendung des Chlorophyll (Pflanzengrün, Blattgrün) zum Färben wollener Gewebe siehe **Dingl. Journ. 149, 140.**

Dem Chlorophyll ähnliche, an der Luft oder durch Oxydationsmittel grün werdende Pigmente gewinnt man durch alkalische Extraktion von Pflanzenteilen (Brennessel, Schafgarbe, Schlüsselblume), vor allem der Kaffeebohne. Siehe hierüber **Dingl. Journ. 165, 397.**

Zur Reindarstellung des roten Farbstoffes der herbstlichen Blätter von Ampelopsis quinquefolia (Zaunrebe) entfettet man die Blätter, extrahiert das Rotpigment mit Alkohol, vertreibt diesen und erhält so ein in Wasser mit ponceauroter Farbe ohne Violettstich lösliches, in Äther und Petroläther unlösliches Farbpulver, das sich mit verdünnten Säuren tiefer rot färbt, während Alkalien einen Farbenumschlag nach mißfarbig Bräunlichgrün bewirken. Mit Alaunlösung und Soda fällt ein grüner Lack. Nach Ansicht des Erfinders könnte der Farbstoff in der Textilfärberei Anwendung finden. **(Textilztg. 40, 520.)**

Zur Gewinnung des Heidekrautfarbstoffes oder des färbenden Prinzikes anderer tanninhaltiger Pflanzen oder Rinden extrahiert man aus den zerkleinerten Pflanzenbestandteilen durch Kochen mit Wasser zuerst das Tannin, trennt den Tanninextrakt ab und kocht nun den Extraktionsrückstand zur Bildung der Farbstoffe aus den Farbbildnern und, um sie in Lösung zu bringen, weiter in alkalischer Flüssigkeit, worauf man filtriert, den Extrakt mit Säure ausfällt oder unter Luftabschluß zur Trockne dampft. Man erhält so z. B. aus dem Heidekraut ein Carmin, das sich ähnlich wie der Wau auf Wolle, Seide oder Baumwolle färben läßt und seiner Lackeigenschaften wegen auch zur Herstellung von Mischfarben, zum Färben von Holz und Federn sowie zur Herstellung von Schminke eignet. Seide wird direkt angefärbt, sonst bedient man sich zur Herstellung der licht und witterungsbeständigen Färbungen einer Kali-Alaunbeize. **(D. R. P. 238 858.)**

158. Andere Pflanzenfarben. — Cochenille, Turacin.

Über das Chinesische Grün (Vert de Chine, Lo-Kao) und seine frühere Verwendung in der Färberei, beim Druck, die Darstellung von Lackfarbe aus Lo-Kao, die Bereitung des Farbstoffes

selbst; ferner über Versuche, um aus europäischen Rhamnusarten eine dem Lo-Kao ähnliche Farbe zu erzeugen, siehe **Dingl. Journ. 151, 288.**

Die Beschreibung der Gewinnung des im Kreuzdorn enthaltenen grünen Farbstoffes (Saftgrün, Chinesischgrün) findet sich in **Polyt. Zentr.-Bl. 1860, 413;** vgl. auch **R. z. Hagen, Dingl. Journ. 122, 67.**

Die außerordentlich echten, gut streichfähigen Deckfarben von Art des Schüttgelbs, das man durch Fällung von Kreuzbeeren- oder Quercitronextrakt mittels Alauns darstellt, können durch basische Farbstoffe wie Auramin, Chrysoidin oder Paraphosphin oder mittels saurer Farbstoffe wie Walkgelb OO, Mikadogelb G und -goldgelb 6 G, Chloramingelb GG, Direktgelb R und Oxydiamingelb durch Verlacken mittels Bariumchlorides gut nachgeahmt werden. Diese Teerfarbenlacke sind den Pflanzenfarbstofflacken weit überlegen. **(Farbenztg. 25, 1616 u. 1669.)**

Über Schüttgelb und seine Imitationen siehe **Farbenztg. 1920, 1616.**

Über das färbende Prinzip des der Rinde eines immergrünen japanischen Baumes entstammenden Fukugifarbstoffes und über seine Anwendung in der Seidenfärberei, siehe das Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 548.**

Über den gelben Farbstoff von Hibiscus sabdariffa und Thespasia lampas berichtet **A. G. Perkin** in **J. Chem. Soc. 1909, 1855.**

Zur Darstellung hochempfindlichen Azolitmins aus Lackmus rührt man feingemahlenen Lackmus mit so viel Schwefelsäure von 50—52° Bé, als zur Zersetzung der in ihm befindlichen Basen nötig ist, und einem kleinen Überschuß zu einem Brei, den man durch Stehenlassen eintrocknen läßt und extrahiert ihn sodann mit heißem, hochprozentigem Sprit. Nach 24stündigem Stehen filtriert man von den Salzen, dampft das Filtrat im Vakuum zu einem dünnen Sirup ein, trägt diesen in viel kaltes Wasser ein, filtriert das abgeschiedene Azolitmin, wäscht es neutral und kann den Farbstoff dann im Wassertrockenschrank trocknen und schließlich pulverisieren. **(D. R. P. 262 838.)**

Über einen Wolle und Seide in echten gelben Tönen färbenden Farbstoff aus dem, bei der trockenen Destillation der Äpfeltrester erhaltenen Teer, siehe **Dingl. Journ. 182, 256.**

Über einen Farbstoff aus der Zwiebeloberhaut schreibt **Goloubtschik** in **Chem.-Ztg. 1928, 6.**

Zur Gewinnung des gelben Farbstoffes aus den äußeren Zwiebelschalen dampft man deren wässerigen Extrakt zur Trockne ein und entzieht dem Rückstand den Farbstoff mittels Alkohols. **(F. Breinl, Ber. d. Österr. Chem. Ges. 1881, 49.)**

Über die Gewinnung der Farbstoffe des Baumwollsamenöles durch Verseifung des bei seiner Reinigung sich bildenden Niederschlages mit Natronlauge siehe **D. R. P. 27 811.**

Nach **D. R. P. 102 156** erhält man durch Extraktion der Hülsen oder Schalen der Baumwollfrucht mit Wasser eine braune Lösung, deren dunkelgefärbter Rückstand sich ebenso färben läßt wie Catechu. Der Farbstoff wird auf der Faser durch Kaliumbichromat fixiert, und die erhaltenen Khakitöne sind mit Metallsalzen nuancierbar.

Auch manche Seetangarten eignen sich zur Färbung von Geweben. So geben z. B. die Fucaceen braune oder olive, die Florideen rosenrote Färbungen von besonderer Tiefe, wenn man den Farbbädern Schwefelsäure zusetzt. **(D. R. P. 324 576.)**

Die Spelzen der Zuckerhirse enthalten einen alle Fasergattungen und auch Leder lachsfarben bis orangerot färbenden Farbstoff, den man durch Extraktion des Materials mit 1 proz. Mineralsäure oder 2 proz. Bisulfatlösung unter Druck in der Wärme gewinnt. **(A. Piédallu, Zentr.-Bl. 1919, II, 265.)**

Über Darstellung dieses roten Farbstoffes aus den Stengeln der Zuckerhirse (Sorghum sacharatum) berichtete schon **Winter** in **Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 1386.**

Die Anwendung des aus Buchweizenstroh gewinnbaren gelben, quercitronartigen Farbstoffes empfahl **C. Nachtigal** im Jahre 1849.

In **E. P. 10 100/1884** ist vorgeschlagen, den Traubenrückständen vor der weiteren Aufarbeitung **[307]** und **Bd. IV [664]** durch Auskochen mit alkalischem Wasser und Fällen mit Säuren zuerst die Farbstoffe zu entziehen, die sich in hervorragender Weise zum Färben von Leder eignen sollen.

Auch aus Fleisch, Schalen und Früchten der Bananenarten wurden direkte sowie auch auf Beizen ziehende Farbstoffe für alle Fasergattungen, Leder, Federn, Holz u. dgl. hergestellt. Das Ausgangsmaterial wird zuerst sauer und dann alkalisch extrahiert, worauf man beide Extrakte mischt, evtl. Metallsalze oder Jod zusetzt und diese Lösungen direkt als Farbflotten für die mit Gerbsäure oder Alaun gebeizten oder auch nicht gebeizten Stoffe verwendet. **(D. R. P. 309 861.)**

Zur Gewinnung von Farbstoffen extrahiert man Rinde, Blätter oder Holz von Eucalyptus, Exocarpus, Acacia, Malotus, Casuarina, Banksia, Aster und ähnlichen Pflanzen mit Sodalösung und Kalkmilch, filtriert vom Calciumcarbonat und dampft die Lösung zur Trockne oder verwendet sie direkt zum Färben. **(E. P. 155 726/1920.)**

Zur Herstellung von grünen und blauen Farbkörpern erwärmt man molybdänsaures Ammon mit Schlempe, Melasse oder Rübensaft. Man mischt beispielsweise 10 Tl. Melasse und 20 Tl. Schlempe mit 1 Tl. molybdänsaurem Ammon und erhält bei Zusatz von Schwefelsäure, bis die Masse eben sauer reagiert, hellgrüne Farbkörper, mit mehr Schwefelsäure blaugrüne bis hellblaue, und schließlich bei einem Zusatz von 1 Tl. Schwefelsäure auf 20 Tl. der Mischung tiefblaue Farbkörper; nach Erreichung des gewünschten Farbtones fällt man die heiße saure Flüssigkeit mit Alkohol aus. **(D. R. P. 167 122.)**

Über die Gewinnung, Verwendung und Zusammensetzung des Cochenille-, Purpur- und Sepiafarbstoffes siehe **L. Freund, Prometheus 31, 281 u. 292.**

Über das Turacin, einen roten, kupferhaltigen, tierischen Farbstoff aus den Flügelfedern verschiedener Arten des Turaco (Pisangfresser, Plantain-eater) siehe **A. W. Church, Dingl. Journ. 193, 340.** Der alkalilösliche Farbstoff soll 5,9% (?) Kupfer enthalten.

Farben und Farbenanstriche mit öligen Bindemitteln.

Oberflächenüberzüge, Ölfarbengrund.

159. Literatur und Allgemeines über Anstriche.

Hillig, H., Technische Anstriche. Hannover 1908. — Derselbe, Grundzüge der Mal- und Anstrichtechnik. Ein illustrierter Leitfaden für den Unterricht in der Materialienkunde des Malers, entwickelt aus der technischen Praxis des Gewerbes. Selbstverlag, Hamburg 22, Dehnheide 129. — Kreuzburg, Lackierkunst. Leipzig 1902. — Hebing, C., Die Materialien des Maler-, Anstreicher-, Lackierer-, Tüncher- und Vergoldergewerbes. München 1910. — Derselbe, Ölfarbe und Ölfarbenanstriche. München 1909. — Mayrs Kunsttechnische Lehrbücher. München 1909, Nr. 5: Techniken der dekorativen Kunst und monumentalen Malerei und des Anstriches. — Andés, L. E., Praktisches Handbuch für Anstreicher und Lackierer. Wien und Leipzig 1905. — Kröh, F. F., Zur Technik der Ölmalerei. Leipzig 1903. Bottler, Technische Anstrich-, Imprägnier- und Isoliermittel und deren Verwendung in Industrie und Gewerbe. Würzburg 1921. Zimmer, F., Handbuch der Lackier- und Dekoriertechnik für Metallindustrie, Kunstgewerbe und Handwerk. Berlin 1921.

Über das Verhalten von Ölfarben- und Emailfarben-(Lackfarben-)anstrichen unter dem Einflusse des Wassers siehe **L. E. Andés, Chem. Rev. 1912, 245.**

Über wasserfeste Anstriche siehe auch **Farbe und Lack 1912, 342.** Vgl. die Arbeit von **Treumann in Glasers Annalen 1885, 125** über Farbenanstriche und Lacküberzüge.

In **Techn. Mitt. f. Mal. 28, 225** findet sich eine Übersicht über die Eigenschaften neuerer Anstrichmaterialien, und zwar in erster Linie der verschiedenen Öle: Fisch-, Mais-, Sojabohnen-, Baumwollsamen-, Terpentinöl und Ersatz usw. als Firnis- oder Lackbestandteil.

Über mechanische Anstrich- und Lackierverfahren mit Spreader, Streich- und Lackiermaschinen, durch Aufsprühen und nach der Trommellackiermethode anwendbar auf kleine Metallhohlkörper, zum Anstreichen von Dampfkesseln usw., siehe **L. E. Andés, Kunststoffe 1919, 297, 313 u. 321.** Es sei erwähnt, daß man mit dem Spritzanstrichverfahren gegenüber dem gewöhnlichen Arbeiten mit dem Pinsel die 5—10fache Arbeit leisten kann.

Nicht zu verwechseln mit dieser Methode ist die Spritzmalerei, deren Technik darin besteht, daß man die mit Dicköl verwalzte Farbe als zähen Teig mittels eines steifborstigen Pinsels durch ein über den zu verzierenden Gegenstand gehaltenes Drahtsieb auf seine Oberfläche verspritzt. Dichtigkeit und Art des entstehenden Kornes hängt von der näheren oder weiteren Entfernung des Siebes ab. Von besonderer Wirkung sind nebeneinandergespritzte verschiedene Farben. **(R. Seidl, Sprechsaal 47, 304.)**

Praktische Angaben über das Streichen des Inneren und Äußeren von Gebäuden von **O. Hölscher** und **A. Splittgerber** finden sich in **Chem. Ind. 2, 13 ff.**

Über die Ausführung von Farbanstrichen, die Wahl der richtigen Zusammensetzungen und die einzelnen Kunstgriffe unterrichtet eine Abhandlung von **O. M. Meißl** in **Österr. Wochenschrift f. öffentl. Baudienst 1913, Heft 15.**

Die Grundierung der verschiedenen Materialien ist in **Farbe und Lack 1912, 281** besprochen.

Über die Elastizität und Porösität der Anstriche und die Abhängigkeit ihrer Haltbarkeit von der Elastizität der Überzüge siehe **Techn. Mitt. f. Mal. 28, 205;** vgl.: Über die Verwendung und das Verhalten von Firnisersatzmitteln in der Anstrichtechnik. **(Farbenztg. 1916, 158.)**

Über das Reflexionsvermögen verschiedenfarbiger Anstriche siehe **H. A. Gardner, Farbenztg. 21, 781.**

(Siehe auch die einzelnen Abschnitte, z. B. bei Holz, Metall, Gewebe usw.)

Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit einer Oberfläche gegen verschiedene zerstörende Einflüsse und zur Verschönerung der Gebrauchsgegenstände versieht man sie mit einem Anstrich. Dieser bildet eine eintrocknende, je nach der Art des Anstrichmittels matte oder glänzende Schutzschicht, deren Aussehen von der verwendeten Farbe und von der Natur des Bindemittels abhängig ist. Die Farben sind Erd-, Mineral- oder Teerfarbstoffe, die Bindemittel: Wasser und Klebstoffe, Öl oder Emulsionen, das sind Gemenge öliger und wässeriger Flüssigkeiten; oder ganz oder teilweise verseifte Produkte, die nach verschiedenen Methoden hergestellt werden.

Unter Anstrich verstehen wir demnach die Oberflächenüberziehung eines Stoffes allgemein. Firnisanstriche enthalten trocknende oder Öle, denen trocknende Eigenschaften verliehen wurden, also Firnis-(Leinölfirnis-)anstrich, Fischölfirnisanstrich, Mineralölfirnisanstrich usw. Harzfirnisanstrichen setzt man überdies noch Harz und harzähnliche Körper, Wachs-, Paraffin-, Asphalt- usw. -firnisanstrichen neben jenen Ölen auch noch die genannten Stoffe zu.

Lack- und Anstrichmasse (leider abgekürzt nur Anstrich bzw. Lack, auch „Farbe", genannt) sind dasselbe, und zwar abgekürzt im Sprachgebrauch der Lack das feinere, der Anstrich das gröbere Mittel (man lackiert eine Holzdose und streicht Zimmerwände), als „Masse" oder „Mittel" sind sie beide das die lackierte bzw. angestrichene Oberfläche Erzeugende.

Vorschläge zur Nomenklatur der Anstrichfarben, Binde- und Malmittel bringt **A. Eibner** in **Chem.-Ztg. 1908, 265, 286 u. 298.**

Je nach den optischen Wirkungen, die der eingetrocknete Grund ausübt, unterscheidet man Lasur- und Deckanstriche. So sind alle mit Leim angeriebenen Farben Deckfarben, während dieselben Farbstoffe, mit Öl verrieben, ausgesprochene Lasurfarben sein können, da bei der Ölfarbe das Bindemittel auch nach dem Trocknen erhalten bleibt, während das Wasser der Leim- und Wasserfarben verdunstet und die poröse, hell eingetrocknete, deckende Schicht zurückbleibt. In dem zitierten Buche von **C. Hebing,** „Ölfarben und Ölfarbenanstriche", ist alles Nähere über diese Frage enthalten, ebenso finden sich daselbst Angaben über die einzelnen Farben und ihr Verhalten gegen die verschiedenen Bindemittel.

In **Farbe und Lack 1912, 216** (vgl. **S. 285**) findet sich ein Artikel, der sich mit den Mängeln der gebräuchlichsten Lackfirnisse und ihrer Behebung beschäftigt. Solche Mängel, die entweder in der Zusammensetzung des Lackes oder in der technischen Herstellung der Lackfläche ihre Ursache haben, sind beispielsweise das Kleben oder Nichttrocknen der Schicht, das Stockigwerden, das Springen, Reißen, Brechen und Abschälen, das Schwitzen des Lackes, die Entstehung von Blasen, Runzeln, Beulen und Pocken, schließlich das Kriechen des Lackes und die Bildung einer zu stark oder zu wenig glänzenden, häufig hauchartig getrübten Lackoberfläche. Vgl. hierzu **Techn. Mitt. f. Mal. 28, 210.**

160. Spachtelmassen, Deckmittel, Wandkitt, Ölfarbengrundierung.

Spachtelmassen und Porenfüller sind im Prinzip dasselbe: Es handelt sich in beiden Fällen um magere, kompakte, kittartige Massen, die hart jedoch nicht porös auftrocknen und nach dem Trocknen schleifbar sind, so daß man mit Hilfe dieser Massen einen glatten Untergrund schaffen kann, der durch folgende Lackierung die glänzende Oberfläche ergibt. Während jedoch die eigentliche Spachtelung zugleich deckende Kraft besitzt und in gröberer Weise z. B. auch dazu dienen kann, das Gußkorn in Maschinenteilen für die spätere Lackierung auszufüllen oder Mauerputz zu ebnen, darf eine Porenfüllmasse, die ausschließlich für Holz in Betracht kommt **(Bd. II [5])**, die Maserung nicht verdecken, sie muß im Gegenteil eine möglichst geringe Eigenfarbe besitzen und darf den folgenden Lackauftrag in keiner Weise ungünstig beeinflussen. Eine Spachtelmasse, zu der auch der gewöhnliche Glaserkitt zu rechnen ist, wird entsprechend diesen Ausführungen, demnach für gröbere Waren aufgestrichen, wie man dies beispielsweise mit einem Gipsbrei tut, d. h. man streicht mit geeignetem Eisen die Masse auf und sorgt durch gleichmäßiges Einebnen für Schaffung einer glatten Fläche. Doch ist eine solche Technik natürlich nur bei ebenen Flächen anwendbar, während man sich zur Spachtelung gebogener Flächen einer Masse bedienen muß, die mit dem Pinsel aufstreichbar ist, also einer Schleifgrundfarbe (in der Wagenlackiererei unter dem Namen Waschkitt bekannt), die 6—8 mal aufgestrichen wird und nach dem schließlichen Trocknen einen geeigneten Untergrund gibt. Eine solche Schleifgrundfarbe muß natürlich sehr schnell trocknen (etwa in 2 Stunden), damit der neue Auftrag baldmöglichst aufgebracht werden kann.

Die Spachtelmassen und Spachtelkitte werden nach **L. E. Andés, Seifens.-Ztg. 1912, 142 u. 165,** unterschieden in Ölfarben-, Leim- und Wasserspachtel. Der Leimspachtel ist billig und kann allgemein für Mauerwerk, Holz und Gewebe verwendet werden. Der Ölfarbenspachtel ist teuerer, dauerhafter und findet nur für Metalle Anwendung. Die Wasserspachtelmassen bestehen meistens aus weißer Kreide, Leimwasser und einem gewissen Zusatz von Leinölfirnis mit oder ohne Kleister. Die Grundlage der Öl- und Lackspachtelfarben bilden trocknendes Öl, Lack, ein flüssiges Trockenmittel und die nötigen Füllmittel, die, ebenso wie die festen Substanzen, stets im Überschuß vorhanden sein müssen, da eine stark ölhaltige Spachtelmasse schlecht trocknet, langsam fest wird und daher schwer schleifbar ist. Um gute Schleifbarkeit zu erzielen, ist es nötig, Harze und Harzsikkative überhaupt nicht zu verwenden, da sie in der Schleifwärme weich werden und die Masse verschmieren. Hierher gehören auch die Spachtelkitte, die in den verschiedensten Farben dazu verwendet werden, hartwerdende Decken zu schaffen, die mit der Unterlage fest verbunden sind und ein Einschlagen der auf ihnen aufgestrichenen Farben verhindern.

In der Originalarbeit finden sich zahlreiche Vorschriften zur Herstellung dieser Produkte, die unter dem Namen Filling up, Pariser Wagenkitt, Schleiflack usw. in den Handel kommen. Weitere Vorschriften finden sich außerdem in dem „Praktischen Rezeptbuch für die Lack- und Farbenindustrie" von **L. E. Andés.** Die sog. Waschkitte bestehen aus einem kittartigen Gemenge von Leinölfirnis, Terpentinöl, Sikkativ, Kienruß, Umbra oder Rehbraun und werden

nach dem Aufstreichen, ehe sie getrocknet sind, verwaschen, d. h. mit Terpentinöl reibend überstrichen, so daß die Fläche vollständig gleichmäßig wird

Eine Ölfarbenanstrich-Grundierungsmasse erhält man durch Mischen einer aus heißem Leim und Chromalaun bereiteten Quellung mit Talg und einem fetten Firnis, dem als Bindemittel Holzessig zugesetzt wird. **(D. R. P. 106 032.)**

Zur Bereitung eines Grundier- und Anstrichmittels für Malerarbeiten mischt man gleiche Teile Lack, Sikkativ, Terpentinöl und aus Firnis und Terpentinöl erhaltenem Halböl zu einer klaren dünnen Flüssigkeit, die man auf Holz, Glas oder dgl. als schnell trocknende Überzugsmasse aufträgt. **(D. R. P. 331 284.)**

Zur Gewinnung besserer Präparate an Stelle der gewöhnlichen Spachtelfarben, die sonst aus Kleister, Kreide, Öl und Farbstoff hergestellt, bald in Zersetzung übergehen, erhitzt man nach **D. R. P. 243 384** unter anderen Arbeitsbedingungen einen Kleister aus 9 kg Weizenmehl und 100 l kochendem Wasser 1—5 Stunden mit 20 kg gut gekochtem Leinöl und 45 kg pulverförmiger Kreide.

Nach **Ö. P. Anm. 6782/10** wird ein Wandkitt erhalten aus 40 Tl. Bergkreide, 20 Tl. Gips, 20 Tl. Wienerweiß, 10 Tl. Leim, 5 Tl. Farbe, 5 Tl. Lysol und der entsprechenden Wassermenge.

Ein Anstrichkitt, der das Spachteln bzw. Überziehen mit Kitt ersetzt, wird nach **D. R. P. 141 797** hergestellt durch Verreiben von 25% Bleiweiß, 12,5% Silberglätte, 7,5% Knochenleim, 2,5% Terpentinöl, 2,5% Wasserglas, 10% Sikkativ, 15% Bergkreide, 21,25% Wasser und 3,75% Schleiflack, der aus einer Lösung fossiler Harze in Terpentinöl besteht. Vor dem Gebrauch wird die Masse beliebig mit Wasser verdünnt. Die Kitt- und Anstrichmasse eignet sich, da sie schnell, hart, aber nicht spröde eintrocknet, zur Verwendung auf Mauern, Holz- und Metallgegenständen. — Vgl. **D. R. P. 242 466 in Bd. II [526].**

In **Techn. Mitt. f. Mal. 28, 33** u. **112** weist **Mollweide** darauf hin, daß eine Grundierung für Ölfarben elastisch sein und bleiben muß und daß sie der gut auf ihr haftenden Farbe, ohne hygroskopisch zu sein, nur so viel Öl entziehen darf, als zur innigen Verschmelzung von Grundierung und Farbschicht nötig ist. Man kennt drei Arten von Grundierungen: den saugenden Kreidegrund, den nichtsaugenden Ölgrund und den wenig saugenden Halbkreidegrund. Der erste hat den Nachteil, das Durchschlagen der Farbe zu begünstigen, während der Ölgrund allein seiner Glätte wegen häufig Schuld an dem Abblättern der Farbe trägt. Am geeignetsten ist der Halbkreidegrund, der zweckmäßig statt des Leimes Gelatine als Bindemittel enthält. Als Farbzusatz kommt für den Malgrund statt der Kreide vor allem Zinkweiß in Betracht, da dieses die gute Eigenschaft hat, in Mischung mit Leimstoffen zu einer harten, wasserunlöslichen Verbindung einzutrocknen. Der nicht saugende Grund eignet sich in erster Linie für Petroleumfarben und dickangeriebene ölarme Harzölfarben, da diese auf solchem Grunde nicht einschlagen; ein etwa doch vorhandener Ölüberschuß wird zweckmäßig durch Fließpapier entfernt. Für Temperafarben und für schnellanzulegende Primauntermalungen eignet sich hingegen der ganzsaugende Kreide- oder auch Gipsgrund. In allen Fällen können eingeschlagene Ölfarben, und dies gilt auch für den halbsaugenden Grund, mit Malmitteln, herausgeholt werden. **[169.]**

Die sonst als Grundierungsmittel und als Nahrung des Öl- und Lackfarbengrundes dienenden Fette und Öle sind nicht unentbehrlich, da alle an sich undurchdringlichen, festhaftenden Stoffe ebenfalls die Verbindung der Farben mit dem Grund übernehmen können. **P. Jaeger** verwendet z. B. eine elastische, dünne aber zähe Cellulosehaut, die er mit dem Untergrund verbindet, und auf die das fettarme Grundiermittel aufgetragen wird, das dann im Gegensatz zum Leinölfirnis schon nach $^1/_2$—2 Stunden vollkommen fest und unveränderlich ist und sich sehr gut mit neuen und alten Farbschichten verbindet. **(Andés, Farbenztg. 1919, 1039.)**

Ein Untergrund für Ölfarbenanstrich wird nach **D. R. P. 18 307** auf folgende Weise erhalten: Man mischt 10 Tl. geschlagenes Blut mit 1 Tl. zerfallenem Kalk, entfernt nach einigem Stehen die an die Oberfläche getretenen Verunreinigungen, trennt die festgewordene Masse von dem kalkigen Bodensatz, rührt diesen mit Wasser an, gießt ab und vereinigt die auf diese Weise gewonnene klare Flüssigkeit mit der Blutmasse, dann setzt man eine Lösung von übermangansaurem Kalium zu, läßt 10—12 Tage stehen und vermischt vor dem Aufstreichen mit Wasser bis zur Konsistenz eines dünnflüssigen Leimwassers.

Über das Grundieren von Ölmalereien siehe ferner **Th. Pöck, Techn. Mitt. f. Mal. 1890, 5** und **Friedlein, Jahrg. 1891, 44;** vgl. **A. Reith,** Verbesserungsvorschläge für Herstellung der Ölfarbe und des Malgrundes, **Jahrg. 1891.**

Nach **D. R. P. 43 855** erhält man einen gutdeckenden Ölanstrich durch Aufbringung eines aus calciniertem Gips und Leimwasser bestehenden Malgrundes, den man nach dem Trocknen mit Öl anstreicht, worauf man abermals trocknen läßt und schließlich abermals einen Ölfarbenanstrich aufträgt.

Ein schnell trocknendes und erhärtendes Deckmittel für Malerei- oder Anstrichzwecke erhält man nach **D. R. P. 329 004** aus Sulfitablauge mit füllenden (Tonerde, Kreide, Silicate) und färbenden Substanzen mit oder ohne Zusatz von Ölen oder Erdöl unter Beigabe von etwas Amylacetat.

Einen Deckanstrich, durch dessen Aufbringung das Überstreichen alter Ölfarbenanstriche ohne Firnissen oder Abkratzen ermöglicht wird, erhält man nach **D. R. P. 324 273** aus 50 Tl. Kalk, 25 Tl. Salz, 15 Tl. Gips und 200 Tl. Wasser.

161. Mauerwerk-Ölfarbengrundierung.

In **Techn. Mitt. f. Mal. 28, 124** findet sich eine Abhandlung von **H. Kühl** über Ölfarbenanstrich auf Zement- und Betonflächen. Das wesentlichste Moment bildet bei Ausführung von Malereien auf Wandflächen der Alkalireichtum der verwendeten Unterlagen, da jeder Mörtel und jeder Zement in mehr oder weniger hohem Maße Alkalien enthält oder im Laufe der Zeit durch chemische Umsetzung abscheidet, wodurch die aufgetragenen Farben zerstört werden. Es empfiehlt sich daher, von vornherein als vorbeugende Maßregel nur kalkarme Materialien zur Herstellung der Unterlage zu verwenden, z. B. Romanzement, der im Gegensatz zu dem kalkreichen Portlandzement frühzeitig erhärtet und nicht so lange wie dieser Ätzkalk abscheidet. Der gebildete Ätzkalk, der schon in der Oberfläche des Malgrundes vorhanden ist, wird am besten durch Kohlensäure unschädlich gemacht, die man durch Verbrennung von Koks in der Nähe der zu bemalenden Wände erzeugt. Für kleine Flächen oder wo der Preis weniger in Betracht kommt, kann man auch direkt Kohlensäuregas gegen die Wand leiten. Andere Säuren kommen nicht in Frage, da Mineralsäuren die Erhärtungsfähigkeit des Mörtels aufheben und die gelinder wirkenden, organischen Säuren zu teuer sind. Noch intensiver als die gasförmige Kohlensäure wirken Lösungen von Carbonaten, doch kommt nur das Ammoniumcarbonat in Betracht, da es bei der Spaltung freies Ammoniak entbindet, das entweicht, während Soda und Pottasche zur Bildung neuer schädlicher Ätzalkalimengen beitragen. Im übrigen können als ätzkalkzerstörende Mittel noch die Sulfate der Schwermetalle dienen und unter diesen in erster Linie jene des Aluminiums oder Zinks, die ungefärbte Hydroxydverbindungen geben. Ähnlich wie die Sulfate wirken auch die Fluate, die nicht nur neutralisieren, sondern nach vollzogener Umsetzung in Form ihrer Kieselsäureverbindungen als gute Porenfüller dienen. Der raschen Erhärtung der Oberfläche wegen ist es jedoch vorteilhaft, vor der Behandlung mit Fluaten die oberflächlich befindlichen Ätzalkalien durch Kohlensäure zu zerstören. Schließlich kämen noch Zusätze zu den Ölfarben selbst in Frage, die das schädliche Ätzalkali binden, und zwar in erster Linie die Leinölfettsäure, die unter Bildung von Seife eine, wenn auch nur in dünner Schicht, wirksame Bindung der Alkalien bewirkt.

In **Farbe und Lack 1912, 297** wird empfohlen, um eine Zersetzung des Ölfarbenanstriches, also eine Verseifung des öligen Bindemittels der Farbe durch die alkalischen Bestandteile des Maueruntergrundes zu verhindern, mehrere Male mit einem Anstrich zu grundieren, der aus heißem Leinöl oder aus einem abgekochten Gemenge von 3—4 Tl. Leinöl und 1 Tl. calciniertem Bleizucker besteht.

Oder man bestreicht das Mauerwerk mit einer alkoholischen Harzlösung, die besonders dann fest haftet und einen geeigneten Grund für Ölfarbe bietet, wenn man die mit der Stichflamme vorher angewärmte Mauer zunächst mit Asphaltlack überstreicht. Andere Mittel sind Lösungen von Harz, Asphalt, Kautschuk in Schwefelkohlenstoff, Terpentin- und Eucalyptusöl oder fettsaure Tonerde als Isoliermittel (siehe **D. R. P. 152 758**) oder eine Seife aus Stearin, Natronlauge und etwas Carbolsäure usw., doch werden diese häufig leicht reißenden Anstriche in ihrer feuchtigkeitsabhaltenden Wirkung von den wirklich isolierenden Zwischenlagen, die aus Asphalt- oder Teerpappe oder aus Bleifolien bestehen, übertroffen. Stets ist es jedoch am besten, durch bautechnische Maßnahmen, also durch Schaffung von Isolierräumen u. dgl., die betreffende Mauer zuerst trockenzulegen und dann erst den schützenden Anstrich aufzubringen.

In **D. R. P. 20 751** wird empfohlen, den Maueranstrichfarben verdünnte Essig- oder Schwefelsäure zuzusetzen, da die Farbe dann tiefer eindringt.

Zur Erhöhung der Haltbarkeit von Ölfarbenanstrich auf frischem Mauerverputz oder auch auf Metallen verwendet man nach **D. R. P. 94 950** eine Mischung von 250 Tl. eines Pflanzenschleimgemenges in saurer Lösung mit 135 Tl. Ferrosulfat in 750 Tl. Wasser. Zur Herstellung des Pflanzenschleimgemenges löst man 35 Tl. Tragant in 700 Tl. Wasser und 10 Tl. Agar in 300 Tl. Wasser, läßt den Tragantschleim durch längeres Stehen vollständig sauer werden, versetzt die Agarlösung nach dem Erkalten, kurz vor dem Gelatinieren, mit 10 Tl. konzentrierter Schwefelsäure und erhält durch Vereinigung von 2 Tl. der sauren Tragantlösung und 1 Tl. der schwefelsauren Agarlösung ein säurebeständiges Mittel, dem man nach Hinzufügen der Ferrosulfatlösung schließlich ein Gemenge von 1000 Tl. Schwefelsäurehydrat von 50° Bé beigibt. Die strengflüssige Mischung hat ein spez. Gewicht von 1,325 und kann entweder auf Mauern oder auch auf vom Rost befreite Eisenteile ohne weiteres aufgebracht werden; sie bewirkt das feste Haften des Ölfarbenanstriches.

Um harz- oder ölhaltige Anstriche auf Zement haltbar zu machen, behandelt man den Zementputz oder -anstrich nach **D. R. P. 95 442** mit einer Lösung von saurem schwefelsauren Kalk vor.

Nach einer Notiz in **Techn. Rundsch. 1907, 464** wäscht man Wände, um sie zu einem Ölfarbenanstrich vorzubereiten, mit Wasser ab, dem man 10% Salmiakgeist zusetzt, läßt trocknen und überstreicht mit einer Schellacklösung.

Es sei noch erwähnt, daß Zementmauern im Freien nach etwa 2 Jahren alkalifrei gewaschen sind, und daß man dann ohne weiteres eine Ölfarbe oder einen sonstigen Anstrich aufbringen kann. Stets soll jedoch die befeuchtete Zementoberfläche mit Phenolphthalein auf ihre Alkalität geprüft werden, so daß man durch Neutralisation mit verdünnter Säure oder mit einem Präparat, wie es in **D. R. P. 94 950** beschrieben ist, einer Zerstörung des aufgebrachten Anstriches vorbeugen kann.

Zur Grundierung von mit Ölfarben zu streichenden Wänden verkocht man ein Gemenge von 25 Tl. grüner Ölseife, 17 Tl. Bernsteinlack, 3 Tl. Sikkativ und 55 Tl. Wasser zu einem streichfertigen, dünnflüssigen Produkt, das den Vorteil hat, sehr rasch zu trocknen. **(D. R. P. 181 192.)**

Als Malgrund auf Zementflächen eignet sich eine Auflösung von 1 Tl. Albumin in 5 Tl. mäßig verdünnter Essigsäure. **(D. Gewerbeztg. 1869, Nr. 46.)**

Bei Herstellung einer Putzfläche auf beliebigen Flächen für Zwecke der Malerei verwendet man als Befestigungsmittel für die Putzmasse nach **D. R. P. 266 770** Öle, Lacke, Leime oder ähnliche Bindemittel.

Über Verwendung von Linoleum als Untergrund für Malerei auf feuchten Mauern siehe **D. R. P. 296 962.**

162. Malunterlagen, Malgrundkunstmassen.

Eine feuersichere rollbare Malerleinwand wird nach **D. R. P. 21 874** durch Imprägnierung eines festen Gewebes mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia, Ätzbarit, Wasserglas und Kieselfluorwasserstoffsäure erhalten. Der Malgrund besteht aus Bariumcarbonat, Marmorpulver und Kaliwasserglas.

Nach **D. R. P. 23 760** wird ein guter Grundieranstrich für Malerleinwand erhalten durch Abkochen von Blut mit Leinsamen, Vermischen mit dem gleichen Gewichte ungekochten Blutes und Zusatz einer verdünnten Kaliumbichromatlösung. Der Anstrich erhärtet unter dem Einfluß des Lichtes schnell und wird zugleich in Wasser unlöslich.

Zum Imprägnieren von Malleinwand spannt man das Gewebe nach **D. R. P. 51 111** auf eine polierte Glas- oder Marmorplatte und tränkt es mit einer Masse, die durch Mischen von Leimlösung, einer Emulsion von Ricinusöl und arabischem Gummi und einem Deckweiß erhalten wird.

Zum Grundieren von Malutensilien (Leinwand, Pappe oder Holz) kocht man nach **D. R. P. 93 541** ungelöschten reinen Kalk mit Wasser, setzt bei Siedehitze Bienenwachs nebst etwas in der Sonne eingedicktem Leinöl zu und verrührt für jedes Kilogramm Kalk mit 1,25—1,5 kg weißem Käse. Das gemahlene Gemenge wird auf den vorher mit entfetteter Milch getränkten Maluntergrund aufgetragen, getrocknet und geglättet.

Nach **D. R. P. 218 619** wird Malleinwand zur Herstellung eines Malgrundes mit einer dünnen Schicht Papierstoff überzogen, statt das Gewebe wie bisher mit einem Überzug aus Öl- oder Leimfarben, Casein, Gips und einem Bindemittel zu präparieren.

Nach **D. R. P. 268 271** erhält man Maltafeln mit abwaschbarer, gekörnter, buntfarbiger Oberfläche, wenn man den Anstrichmitteln Lithopon, Tonerde und pulverisierte Asche zusetzt.

In **Farbe und Lack 1912, 375** (vgl. S. 124) schildert **H. Brand** in anschaulicher Weise die Präparierung der Malleinwand und bringt eine Vorschrift zur Herstellung eines völlig entsprechenden Untergrundes. Das Verfahren ist kurz beschrieben folgendes: Die im Rahmen gespannte Leinwand wird mit einem Gemenge von gekochtem und nicht gekochtem, aber mit Schwefelsäure gereinigtem Leinöl in dünner Schicht überstrichen. Dann läßt man eintrocknen, bis dieser Anstrich nur noch schwach klebrig erscheint, überstreicht nochmals mit gekochtem Leinöl, das jedoch diesmal einen geringeren Prozentsatz ungekochten Öles enthält und bringt schließlich den eigentlichen dritten Anstrich auf, der aus feingeschlämmter Kreide, Zinkweiß oder Lithopon, Grünsiegel und so viel gekochtem Leinöl besteht, daß sich eine gut verreibbare Masse bildet, die durch weitere Verdünnung mit Leinöl in streichbare Form übergeführt wird. Dieser Anstrich wird evtl. wiederholt, bis schließlich eine derart starke Schicht entsteht, daß die Leinwandstruktur nicht mehr durchscheint. Man läßt das Ganze jetzt mehrere Wochen oder Monate trocknen und schleift schließlich die Oberfläche mit feinem Bimsstein ab, bis sie matt und gleichförmig wird, worauf man den Staub abkehrt. Eine richtig präparierte Malleinwand verursacht kein Einschlagen der Farben, das nur dadurch hervorgebracht wird, daß man zur Grundierung schnelltrocknende Firnisse verwendete, die späterhin das den Farben beigemischte Öl aufsaugen, wodurch die Malerei stellenweise matt wird, was man als Einschlagen bezeichnet [169]. Gewebe für Theaterdekorationen und billige Malleinwand werden mit Leim oder Casein grundiert, deren Lösungen man Kreide als Füllstoff und evtl. noch wasserlösliche Fette oder Firnis beigibt.

Um Jute für Malzwecke mit einem weißen Anstrich zu versehen, verfährt man nach **Farbe und Lack 1912, 393** folgendermaßen: Der Stoff wird zunächst unter Spannung mit einer heißen Leimlösung 1 : 30 appretiert, worauf man gut trocknen läßt und den Leim mit einer wässerigen Alaunlösung (1 : 20) unlöslich macht. Man läßt abermals trocknen und überstreicht mit einem Gemenge von 10 kg Schlämmkreide und einer Leimlösung, die 1 kg Leim enthält, setzt evtl. etwas Ultramarin als Farbenkorrigens zu, läßt trocknen und überstreicht schließlich bei feineren Arbeiten mit einem letzten Anstrich aus Kreide und Caseinlösung. Der so hergestellte Malgrund soll nicht abblättern, besonders wenn man der Leimlösung einige Prozent Glycerin zufügt.

Um den Malgrund von auf Leinwand gemalten Ölgemälden gegen den Einfluß der Atmosphärilien zu beschützen, bestreicht man die rückwärtige Leinwandfläche mit einem stark klebenden und elastischen Lack und überdeckt ihn dann mit Zinnfolie. **(D. R. P. 97 108.)**

Zur Herstellung eines Malgrundes auf Papier als Ersatz für Leinen- und Baumwollgewebe verfährt man nach **D. R. P. 297 601** in folgender Weise: Man überzieht die mit dem Gewebe bedeckte Seite des Papieres mit einer wasserunlöslichen und zugleich für Öl undurchlässigen

Grundierungsmasse, die der Hauptsache nach aus Leim, Zinkoxyd und Bichromat besteht. Die auf diesen Grund aufgebrachte Ölfarbe vermag das unter der Grundierung liegende Papier nicht zu durchdringen, so daß dieses quellfähig bleibt, wodurch das feuchte Aufspannen des Malgrundes auf den Rahmen ermöglicht wird. Um nach Fertigstellung des Rahmens bezw. Bildes die Quellfähigkeit des Papiers aufzuheben, braucht man die Rückseite nur mit Lack oder Öl zu bestreichen und verhindert so zugleich die etwa infolge der Luftfeuchtigkeit eintretende, das Reißen der Farbschicht verursachende Bewegung des Malgrundes. Zugleich wird die Papierfaser vor dem Zerfall geschützt.

Nach **D. R. P. 219 116** werden Asbestgewebe für Theaterdekorationen zu gleicher Zeit wasserdicht gemacht und als Malgrund vorbereitet, wenn man sie mit einer Lösung von Acetylcellulose unter Zusatz von Talkum, Kaolin usw. überzieht.

Als Malunterlage dienende Asbestplatten werden, um sie zu bleichen, in kochendem Wasser vorbehandelt und in ein 55° C warmes Bleichbad, bestehend aus 10 l H_2O, 45 g Natriumperborat, 28 g Seife und 30 g Soda eingelegt, $^1/_2$ Stunde bei 50° und dann $1^1/_2$ Stunde bei 70° weiterbehandelt, worauf man schließlich die Temperatur auf 90° erhöht. Bei dünneren Geweben rechnet man 20 Minuten weniger Bleichdauer und nimmt als höchste Temperatur 80° C. Die Platten werden nach beendigtem Verfahren aus dem Bade genommen, zunächst in 30° warmem, dann in kaltem Wasser gespült und schließlich (am besten an der Sonne) getrocknet. **(Gummiztg. 1916, 892.)**

Zur Herrichtung von Holzplatten zu Malzwecken prägt man in ihre Oberfläche die Textur der Malleinwand ein. **(D. R. P. 74 806.)**

Zur Herstellung eines Maluntergrundes (sog. Ölpergament) überstreicht man tierische Häute, Leinwand, dünnes Tuch oder starkes Papier mit einem Brei von Leimlösung, 1 Tl. Bleiweiß, $^2/_3$ Tl. gebranntem Gips und $^1/_4$ Tl. gelöschtem Kalk, wiederholt den Anstrich 3—4 mal, schleift die Schicht nach dem letzten Trocknen mit Bimsstein ab und überzieht sie 3—4 mal mit Bleiglätte-Leinölfirnis. Die so präparierte Unterlage ist abwaschbar und kann daher auch als Schreibtafel dienen. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1870, 285.)**

Einen Maluntergrund für Ölfarbenanstriche erhält man nach **D. R. P. 106 032** aus Leim, den man unter Zusatz einer Chromalaunlösung in der Wärme quellen läßt, worauf man die Masse mit Talg und fettem Firnis und mit Holzessig als Bindemittel vermischt.

In ähnlicher Weise wird ein Malgrund für Ölmalerei nach **D. R. P. 176 120** hergestellt aus Leim, Glycerin, Öl, Füllkörpern und Spiritus.

In **D. R. P. 240 745** wird empfohlen, als witterungsbeständige Malunterlage Platten aus den im Handel befindlichen Zementasbest-Schieferplatten zu verwenden, die man nach Entkalkung mit verdünnter Salzsäure, in gespültem und getrocknetem Zustande mit einem Gemisch von Terpentin, Leinöl, Paraffin u. dgl. imprägniert, um die Poren zu verschließen.

Nach **D. R. P. 241 160** wird eine andere plattenförmige Malunterlage für jede Art der Malerei hergestellt durch inniges Verrühren einer mit 140 g Holzstoff verkochten Leimlösung aus 140 g Leim und 4000 ccm Wasser mit 3850 g Porzellan- oder Tonscherbenmehl und 1250 g Gips. Die Masse wird mit Verstärkungseinlagen in die gewünschte Form gebracht, worauf man das Abbinden abwartet, nach 24 Stunden trocknet, sodann mit einer Chlormagnesiumlösung tränkt und nach dem Trocknen in angewärmtem Zustande rückseitig mit warmem Leinölfirnis bestreicht.

Der Schweizersche Malgrund bestand aus Kreide, Zement, Sand und Kaliwasserglas, letzteres zur Hälfte mit Wasser verdünnt. Die Masse diente auch zum Gießen von Gegenständen. **(D. Ind.-Ztg. 1871, Nr. 30.)**

Zur Herstellung einer Wandbekleidungsmasse, die auch als Malgrund verwendbar ist, walzt man auf die Rückseite passender Linoleumplatten Blech oder Bleistanniol auf, die gegen Säuren widerstandsfähig sind, und versieht Vorder- oder Rückseite mit einem entsprechenden Malgrund oder einer rauhen Schicht. Die Metallbekleidung verhindert das Durchschlagen von Feuchtigkeit. **(D. R. P. 296 962.)**

Firnis-(Öl-)farben, Ölmalerei, Lackschichtentfernung.

163. Bestandteile der Ölfarben.

Eibner, A., Über fette Öle, Leinölersatzmittel und Ölfarben. München 1922.

Über Anstrichöle aus nicht- oder schwach trocknenden Ölen siehe **Farbenztg. 1916, 388.**

Als Bindemittel für Ölfarben dient in erster Linie das Leinöl in rohem Zustande oder als Firnis, das ist als gekochtes oder mit Metalloxyden gekochtes Leinöl. **[110.]**

Nach **J. F. Sacher** ist die Verwendung rohen, unverfälschten Leinöles als Farbenbindemittel ohne Nachteil für die Beschaffenheit und Haltbarkeit der ausgeführten Anstriche. Wenn auch das rohe Leinöl weniger gut trocknet als das gebleichte und gekochte, so nimmt es doch andererseits mehr Sauerstoff auf und verleiht darum Ölfarbenanstrichen in tropischen oder solchen Gegenden, wo die Witterung rasch wechselt, große Haltbarkeit. Der gelbe Stich des rohen Naturproduktes bleicht überdies nach dem Anstreichen vollständig aus. **(Farbenztg. 21, 134.** — S. a. die redaktionelle Anmerkung.)

An dem Vergilben weißer Leinölanstrichfarben scheinen nach neueren Untersuchungen Eisenverbindungen beteiligt zu sein, so daß es sich empfiehlt, das Leinöl vorher auf den Eisengehalt zu prüfen.

Das Leinöl und andere trocknende oder besonders zubereitete nicht trocknende Öle **[118 ff]** verändern sich unter dem Einflusse von Licht, Sauerstoff und künstlichen Oxydationsmitteln, so daß sie neue Körper bilden, die nicht mehr kleben und einen festen Zusammenhang zwischen Unterlage und Farbstoff schaffen. Dabei zersetzen sich das Linoxyn bzw. die Metallseifen (siehe unten) allmählich unter Bildung gasförmiger (Kohlensäure) und wasserlöslicher Körper (Essig-, Oxalsäure).

Mit den indifferenten Anstrichbestandteilen (Eisenrot, Blancfix) reagieren die Öle nicht, mit den Blei- und Zinkfarben geben sie Metallseifen. Auch beim Aufbewahren von Leinöl-Farbpulveranreibungen nimmt das Leinöl aus Blei- und Zinkfarben, besonders aus ersteren, die entsprechenden Metalle auf, wogegen mineralische Farbpulver wie Baryt, Blancfix, Kieselerde, Asbestine, Porzellanerde und Schlämmkreide unverändert bleiben. (**H. A. Gardner,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1078.**)

Bei Versuchen, die **H. A. Gardner** in der Weise ausführte, daß er verschiedene Pigmente im Gemenge mit reinem Leinöl nach zweijähriger Aufbewahrung zur Entfernung des Leinöles und der Bestimmung seiner Konstanten mit einer Benzol-Petroläthermischung extrahierte, zeigte sich, daß inerte Pigmente (Baryt, Eisenoxyd, Graphit, Ruß, Bleichromat) keine und Bleiweiß, Zinkoxyd und Zinkbleifarben ebenfalls nur schwache Wirkung ausüben. Es zeigte sich ferner, daß das Hartwerden von Farben durch freie Säuren veranlaßt wird, die bei der Hydrolyse des Öles entstehen, nicht aber durch die geringen Mengen von Schwefelverbindungen, die z. B. in Form von 5% metallischem Sulfit und Sulfid im sublimierten Berlinerblau enthalten sind. Dagegen muß die Verwendung billiger Leinölersatzstoffe, die große Mengen zur Säurebildung neigender Harze oder saurer Harztrockner enthalten, vermieden werden. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 78.**)

Für die Güte einer öligen Anstrichfarbe ist nicht nur das richtige Verhältnis von Farbstoff zu Öl von wesentlicher Bedeutung, sondern es muß auch die Ölmenge im umgekehrten Verhältnis zum spez. Gewicht des Farbstoffes stehen. Man braucht daher um so größere Mengen Öl zum Fertigmachen der Farbe, je spezifisch leichter der Farbstoff ist.

Basische Bestandteile verursachen häufig das Dickwerden der mit scharf gekochtem Leinöl angeriebenen Ölfarben, doch sind die fettsauren Salze nicht allein die Ursache des Stockens der Farben, sondern mehr noch trägt das im Hitzeprozeß polymerisierte Leinöl die Schuld. So erhält man z. B. durch längeres Erhitzen von Leinöl mit leinölsaurem Magnesium auf 200—250° nach dem Erkalten eine feste Masse, wobei es gleichgültig ist, ob man das Öl zuerst stark kocht und dann das leinölsaure Salz, das übrigens auch durch Kochsalz ersetzt werden kann, zusetzt, oder ob man umgekehrt verfährt. (**F. Fritz, Chem. Rev. 1919. 199.**)

164. Ölfarbenanstricharten, Anstriche im Freien, Zerstörung der Anstriche.

Unter Lasur versteht man reines Öl und Farbe, die verrieben und dünn aufgetragen werden, unter fettem Anstrich Öl, Farbe und geringe Mengen eines Verdünnungsmittels von Art des Terpentinöles, unter magerem Anstrich, Öl, Farbe und viel Terpentinöl oder Sikkativ, kurz ein Gemenge von Stoffen, die eine rasche Oxydation und damit auch eine rasche Trocknung der Leinölschicht bewirken. Als Prinzip gilt bei Herstellung dieser Ölanstriche: Der erste Anstrich (der Grund) soll mager sein, auf ihn sollen fettere Schichten folgen und die oberste Schicht soll aus einer Lasur bestehen. Dadurch wird erreicht, daß die leicht zugängliche Außenschicht durch den Luftsauerstoff im Laufe der Zeit trocknet, während die darunter befindlichen, von der Luft abgeschlossenen Schichten künstlich schneller trocknen müssen, damit man mit dem neuen Auftrag beginnen kann. Der oberste Anstrich soll möglichst konsistent sein und wird am besten aus Standöl (siehe dort) hergestellt. Dies sind nur allgemeine Prinzipien, je nach dem zu streichenden Material und wechselnd mit den äußeren Bedingungen ändern sich diese Normen in weitesten Grenzen.

Matte Anstriche werden immer dann erzielt, wenn die Oberfläche rauh ist, wenn also durch Wahl eines passenden Zusatz- oder Verdünnungsmittels zur Ölfarbe bewirkt wird, daß die oberen Partien der Deckschicht möglichst wenig von dem fetten Bindemittel, dagegen viel Farbstoffteilchen enthalten. Ein wässeriger Anstrich ist von vornherein matt, da das Bindemittel (in diesem Falle das Wasser) restlos verdunstet und die Farbstoffteilchen durch den zugesetzten Kitt in rauher Oberfläche zurückbleiben. Ein Ölfarbenanstrich wird nun ebenfalls mattiert, wenn man ihm ein verdunstendes Lösungsmittel, und als solches kommt vor allem das Terpentinöl in Betracht, zusetzt. Außer seinen anderen Funktionen, z. B. die Farbe geschmeidig zu machen, ist das Terpentinöl das beste Mattierungs- und zugleich Magerungsmittel, da es die Deckkraft des Farbstoffes erhöht, indem es verdunstet und die Farbteilchen dicht aneinanderliegend, auf dem fetten Grunde zurückläßt. Zur Herstellung eines matten, rauhen Anstriches wird daher stets eine stark mit Terpentinöl verdünnte Ölfarbe angewendet, doch würde man so ohne irgendeinen weiteren Zusatz eine zwar matte, rauhe, aber auch sehr harte und daher sehr spröde Oberfläche erhalten, die leicht abspringen und die aufgebrachte Ölfarben- oder Lackschicht ebenfalls zum Abblättern bringen würde. Man setzt öligen Anstrichen daher mit Vorteil

Wachs zu, das man in heißem Terpentinöl löst und in Form der erhaltenen Salbe der Ölfarbe zusetzt; doch erfordert ein solcher Wachsaufstrich, der nun die genügende Geschmeidigkeit besitzt und zugleich matt und rauh bleibt, einige Übung im Auftrag, und es ist vor allem wesentlich, daß man mit dem Pinsel ein und dieselbe Stelle nicht zweimal überstreicht, da man sonst die feinkörnige Ausscheidung des Wachses durch die neu aufgebrachte warme Masse stört. Viel einfacher soll es nach **Techn. Mitt. f. Mal. 31, 14** gelingen einen Ölfarbenanstrich zu mattieren, wenn man die letzte Anstrichfarbe mit etwas Wasser versetzt.

Umgekehrt muß zur Erzielung eines glänzenden Anstriches ein glatter, schleifbarer Untergrund geschaffen werden, man muß also eine möglichst fette, guttrocknende Schicht aufbringen, die man nach dem Trocknen abschleift und mit Lack überstreicht. Der Glanz des Anstriches wird demnach durch die letzte Lackierung (die eigentliche Vollendungsarbeit) dadurch erzielt, daß die Lackschicht die einzelnen Farbstoffteilchen umhüllt, wodurch eine den Glanz bewirkende Reflexion des auffallenden Lichtes erzeugt wird. Niemals wird der Glanz einer Anstrichfarbe durch den Farbkörper, sondern stets nur durch das Farbenbindemittel bewirkt, so daß z. B. ein matt auftrocknender Anstrich aus 55 Tl. Lithopon (Rotsiegel), 2 Tl. Goldocker, 35 Tl. Leinölfirnis und 5 Tl. Terpentinöl, um ihn glänzend eintrocknen zu lassen, mit Beibehaltung der Terpentinölmenge noch einen Zusatz von 5—10 Tl. Firnis erhalten müßte. Vgl. **Mollweide** in **Techn. Mitt. f. Mal. 28, 34**: Beziehungen zwischen Bindemittel und Farbstoff.

Zur Erhöhung des Glanzes von Anstrichen ist in erster Linie erforderlich, daß die Anstrichmassen vollständig glatt eintrocknen und es empfiehlt sich daher z. B. eine Emulsion von Wachs, Leim und Seife mit Pfeifenton aufzustreichen und den getrockneten Anstrich nachträglich durch Überbürsten zu glätten. **(Techn. Rundsch. 1907, 425.)**

Allgemein gilt, daß Anstriche im Freien um so weniger haltbar sind, je schneller sie trocknen, während umgekehrt in Wasser die rasch trocknenden Farben später zersetzt werden, woraus sich ergibt, daß der Zusatz von Sikkativen bei Anstrichen im Freien ebenso vermieden werden sollte wie die Beimengung von Verdünnungsmitteln (Terpentin, Petroleum, Benzin). Am widerstandsfähigsten gegen Sonnenlicht und Oxydation sind die Bleiseifen, während die Zinkseifen am schnellsten zerstört werden, wobei allerdings die physikalische Beschaffenheit des Pigmentes ebenfalls von Einfluß ist. So liefert z. B. der krystallinische Eisenglimmer weniger dauerhafte Anstriche als das feingekörnte amorphe Englischrot. Weiter gilt, daß helle Töne der gleichen Farbe weniger haltbar sind als dunkle und daß die Haltbarkeit der Anstriche im Freien (wieder entgegengesetzt zu den Erfahrungen, die man mit jenen unter Wasser gemacht hat) mit der Elastizität der Farbhaut wächst. Grundlegend für die Haltbarkeit des Anstriches ist die völlige Trockenheit und Reinheit der anzustreichenden Fläche. Die Hauptursache des Zerfalles der Ölfarbenschichten sind Oxydationsvorgänge. Die oxydierten, erhärteten und spröde gewordenen Massen ziehen sich zusammen, springen und können schließlich durch Regen und andere Einflüsse leicht abgewaschen werden. Je mehr eines Trockenmittels die Ölfarbe enthält, und je schneller sie trocknet, um so mehr neigt auch die Farbschicht dazu, sich auszudehnen und verschiedene Fehler der gestrichenen Oberfläche sind dann die Folgeerscheinung der falsch angerührten Farbe oder der in unrichtiger Reihenfolge aufeinander angebrachten, sich verschieden ausdehnenden Anstriche. **(O. Meissl, Österr. Wochenschr. f. d. öff. Baudienst 1913, Heft 15.)**

Die Ablösung eines Ölfarbenanstriches unter dem Einflusse sich kondensierender Wasserdämpfe beruht darauf, daß die Leinöl-Harz-Zinkseife, die in den Zinkweiß- oder Lithoponfarben vorliegt, besonders unter Einwirkung des Sonnenlichtes wasserlöslich wird, während Bleiseifen unter denselben Bedingungen unlöslich bleiben. Solange es daher kein Mittel gibt, die Zinkseife unlöslich zu machen, bleibt das Bleiweiß auch für Ölfarben unentbehrlich. **(L. E. Andés, Chem. Techn. Ind. 1916, 2.)**

Ein Feuchtigkeitsgehalt von etwa 5% genügt übrigens, um den technischen Wert der Ölfarben bedeutend herabzusetzen, da die Anstriche dann jede Widerstandsfähigkeit gegen Witterungseinflüsse verlieren. **(M. Ohlerich, Farbenztg. 17, 2752.)**

Über die Zerstörung von Anstrichen durch sog. Verseifen oder Auswaschen der Farbmassen, das Entstehen weißer Ablagerungen im Grunde der Anstriche, alles unter dem Einflusse einer rötlichen Pilzart (Fusarium), die anscheinend eine Fettspaltung und die Bildung seifenartiger Produkte hervorruft, die dann den Farbanstrich erweichen und lockern, so daß nunmehr die Luftfeuchtigkeit Zutritt erlangt, siehe **H. A. Gardner, Farbenztg. 20, 1341.**

165. Ölfarbmischungen. Herstellungsbeispiele.

Nach **Delaurier** setzt man den statt mit Bleiweiß mit Schwerspat angerührten Leinölanstrichmassen kurz vor ihrer Anwendung 1% zu trockenem Pulver gelöschten Kalk hinzu; dieser Zusatz bewirkt, daß die Mischung mit Leinöl dann ebenso schnell trocknet als bei der Anwendung von Bleiweiß. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1854, 1211.)**

Ölfarbenanstriche ohne Terpentinöl von großer Trockengeschwindigkeit erhält man durch Verkochen einer Lösung von 15 Tl. Leim in 319 Tl. Wasser mit 128 Tl. Leinöl und 7 Tl. mit Glätte gekochtem fetten Öl unter schließlichem Zusatz von 17 Tl. Sikkativ, 12 Tl. Pottasche und 494 Tl. Zinkweiß. Der Anstrich ist glanzlos, wird aber durch einen größeren Leinölzusatz glänzender. Um einen glänzenden Anstrich zu erhalten, der auch zum Anstreichen feuchter Mauern geeignet

ist, verarbeitet man ebenso 270 Tl. Zinkweiß, 3 Tl. Leim, 13 Tl. Kautschuk, 125 Tl. Wasser, 560 Tl. Leinöl, 5 Tl. fettes Öl, 5 Tl. Bleiglätte und 19 Tl. Kolophonium. **(Dingl. Journ. 162, 71.)**

Um Ölfarben schnelltrocknend zu machen, verreibt man gleiche Teile dick angeriebener Ölfarbe und eines durch Verkochen von 100 Tl. Wasser, 12 Tl. Schellack und 4 Tl. Borax erhaltenen Firnisses, setzt etwas Terpentinöl hinzu und rührt so lange, bis das Ganze eine gleichförmige Flüssigkeit darstellt. Mit so behandelter Ölfarbe angestrichene Gegenstände sind in 15—30 Minuten vollkommen trocken. Man kann auch ohne Anwendung von Lein- und Terpentinöl die Farben, die noch nicht mit Leinöl angerieben worden sind, mit dem oben genannten Firnis anreiben, auch solche Anstriche sind binnen einiger Minuten vollkommen trocken, zeigen einen außerordentlichen Glanz, widerstehen der Witterung und sind völlig geruchlos. **(Dingl. Journ. 178, 460.)**

Ölanstriche trocknen schneller, wenn die angeriebene Farbe nicht mit einem Überschuß von Leinöl, sondern mit einer Lösung von Wachs und Harz in Leim und Terpentinöl angerieben wird. Man löst z. B. 10 Tl. Wachs in der Wärme in 10 Tl. Leinöl, 5 Tl. Kolophonium in 8 Tl. Terpentinöl, gießt beide Lösungen zusammen, verdünnt noch mit wenig Terpentinöl und mischt die Farbe zu. Auch ohne Zusatz von Farbe kann das Gemisch als Anstrich zu verschiedenen Zwecken aufgetragen werden; er ist fast farblos und kann recht gut den Grund bei Wachs- und Freskomalereien ersetzen. **(D. Ind.-Ztg. 1870, Nr. 1.)** Vgl. **Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 830.**

Die sog. „Platinanstrichfarben" bestanden aus 30—40 Tl. Leinölfirnis und Farbkörpern, wie Ocker, Zinkweiß oder Zinkstaub; von letzterem rührte auch der Name dieser mehr oder weniger platingraugetönten Farben her. **(Dingl. Journ. 221, 285.)**

Zur Herstellung einer Anstrichmasse vermischt man 200 Tl. Leinöl und 100 Tl. Zinkoxyd mit dem aus 100 Tl. 20grädiger Wasserglaslösung und 100 Tl. essigsaurem Zink erhaltenen Zinksilicat, setzt nach 2 Tagen noch 100 Tl. Zinkoxyd und 50 Tl. Terpentinöl zu und verreibt das Ganze in einer Farbmühle. **(Ö. P. v. 23. April 1886.)**

Hugoulin empfiehlt in **Dingl. Journ. 188, 425** die zur Herstellung von Ölfarben nötigen Farbstoffe (Bleiweiß, Zinkweiß, Mennige, Ruß) zunächst mit Wasser zu einem homogenen Brei anzurühren und dann erst die erforderliche Menge Leinöl zuzusetzen. Es soll sich auf diese Weise eine innigere, klumpenfreie Vereinigung von Farbstoff und Öl erzielen lassen. Das obenstehende Wasser wird nach völliger Verrührung durch Dekantieren entfernt. Besonders Bleiweiß soll in nassem Zustande mit Leinöl gestampft werden, um feste Verbindung der Farbe mit dem Firnis zu bewirken. **(Polyt. Notizbl. 1870, Nr. 10.)** Dieses Verfahren der Herstellung von Ölfarben ist näher beschrieben in der **D. Ind.-Ztg. 1869, 127,** woselbst auch auf seine Verwendbarkeit in der Großindustrie hingewiesen ist. Um Kienruß auf diese Weise mit Öl zu verbinden, ist es zweckmäßig, ihn, da er sich mit Wasser nur schwer benetzen läßt, zunächst mit etwas Wasser, das 10% minderwertigen Alkohol enthält, anzuteigen.

Zur Herstellung von Ölfarben schlägt man Zinkoxyd oder andere Oxyde oder Metallsalze nach **D. R. P. 175 402** mit oxydiertem Leinöl und Wasser zur Emulsion. Das Leinöl gewinnt man durch 50—60stündige Behandlung des Öles mit Luft bei 75°. 13—15 Tl. des so oxydierten Leinöles geben mit 74—75 Tl. Zinkweiß, das vorher mit 10—12 Tl. Wasser angeteigt wurde, eine homogene, trocknende Farbe, die sich auch bei längerem Lagern im Gegensatz zu den wasserfreien Farben nicht entmischt.

Zur Überführung wasserhaltiger Pasten in Ölpasten bearbeitet man die feuchte, mit borsauren Salzen versetzte und mit der nötigen Ölmenge angeteigte Masse mechanisch. **(Norw. P. 31 266.)**

Nach **E. P. 9083/1908** werden zur Herstellung von Ölfarben Borsäure und Blei- oder Zinkoxyd, evtl. unter Zusatz eines anderen färbenden Metalloxydes, zusammengeschmolzen; nach dem Schmelzen wird die Masse gemahlen und mit Öl angerieben. Siehe auch **F. P. 399 604.**

Nach **M. Glasenapp** erhitzt man zur Herstellung einer schwarzen Ölfarbe 100 Tl. Leinölfirnis unter Zusatz von 15 Tl. Bleiglätte, 1,5 Tl. Schwefelblumen und 2 Tl. Bleioxyd und verdünnt die in der Kälte dickflüssige Masse mit Terpentinöl bis zur Streichfähigkeit. Die Anstrichfarbe ist nicht rein schwarz, sondern sehr dunkelgrau, besitzt aber ein ausgezeichnetes Deckvermögen und muß, da sich nach einigen Tagen das Schwefelblei absetzt, vor dem Gebrauch geschüttelt werden. **(Dingl. Journ. 227, 194.)**

Zur Herstellung von nicht nachklebenden oder erweichenden, gegen Wasser beständigen Anstrichmitteln zur Erzeugung mattglänzender Überzüge vermischt man ein trocknendes fettes Öl oder einen fetten Öllack mit basischen Tonerdeverbindungen, die sich zum Teil schon bei der mechanischen Mischung, vollständig dann während des Auftrocknens, mit dem Öllack verbinden. **(D. R. P. 180 148.)**

Als Grundstoff für Anstrichfarben zum Mengen mit Leinöl oder anderen Bindemitteln eignet sich nach **D. R. P. 182 082** das Siliciummonoxyd; über seine Herstellung siehe **D. R. P. 189 833. (Bd. I [468].)** Mit trocknendem Öl liefert das Siliciumoxyd glänzende, emailähnliche Anstrichflächen. Ein Vorzug des Produktes ist sein geringes spezifisches Gewicht, so daß es sich auch bei langem Aufbewahren nicht vom Bindemittel trennt.

Nach **D. R. P. 235 757** werden Malfarben und Anstrichmassen, die trocknende Öle als Bindemittel enthalten, hergestellt durch Zusatz von solchen Mengen basischer Magnesiumverbindungen zu den Farbstoffölgemischen, daß diese Magnesiumverbindungen von dem Öl vollständig unter Bildung einer Magnesiaseife gelöst werden. Die basischen Magnesiumverbindungen verhalten sich dem Öl gegenüber wie Bleiverbindungen.

Eine Ölfarbe von besonderer Geschmeidigkeit wird nach **D. R. P. 82 506** erhalten, wenn man die Farbe mit einer etwa 40% geringeren Ölmenge als sonst üblich ist, verreibt, dann längere Zeit erhitzt, bis die anfänglich harte Masse dünnflüssig wird, und dann nochmals mit dem Rest der nötigen Ölmenge anreibt.

Um mit Ölfarben auch auf porösem Holzpapier malen zu können, setzt man ihnen nach **D. R. P. 137 657** in der Menge von mehr als 50% der fertigen Farbe alkoholische Lacklösungen zu.

Über Herstellung farbiger Muster auf Ölfarbenanstrichen durch Aufpressen aufsaugungsfähiger Stoffe, z. B. sämisch-garen Schafleders, das man durch Bestreichen mit einer Schellackauflösung mit marmorartigen Zeichnungen versehen hat, siehe **D. R. P. 60 764.**

Zur Herstellung eines widerstandsfähigen Wand- und Deckenanstriches von steinartigem Aussehen tupft man die grundierte geputzte Fläche nach **D. R. P. 174 729** zuerst mit Ölfarbe, die einen Zusatz von mit Öl oder Terpentin angerührter Kreide enthält, überzieht die Fläche mit Firnis und bedeckt den noch feuchten Anstrich evtl. mit gefärbten Sägespänen.

Die Farbmasse des **A. P. 1 408 091** wird aus gekochtem Leinöl, Zinkoxyd, Harz, Kreosotöl und einem Farbkörper erzeugt.

Zur Herstellung einer Deckfarbe vermahlt man Kieselsäure, Gips, Harz und Bleiweiß mit Leinöl oder einem ähnlichen firnisartigen Bindemittel. **(A. P. 1 410 293.)**

166. Wetter- und wasserbeständige (Mauer-) Ölfarbanstriche.

Die wetterbeständigsten Ölfarbenanstriche erhält man nach **Techn. Rundsch. 1912, 426** aus fetten, ohne Zusatz von Terpentinöl oder Sikkativ hergestellten Ölfarben, die nur aus Farbstoff, Leinöl oder Leinölfirnis und etwas Standöl bestehen. Auch die Wahl der Mineralfarben kommt insofern sehr in Betracht, als sie chemisch möglichst wenig verändernd auf das ölige Bindemittel einwirken dürfen. Man zählt zu den haltbarsten Mineralfarben außer reinem Ocker, Eisenmennige, Umbra und Erdgrün höchstens noch die aus Chromgrün bestehenden grünen, die mit Ultramarinblau hergestellten blauen und die ruß-, besonders aber die graphithaltigen Erdfarben. — S. a. die Erdöllacke in [126].

Über Herstellung einer wetterfesten Anstrichfarbe aus 75 Tl. Silberschlacke, 24 Tl. Leinölfirnis und 1 Tl. Kreosotöl siehe **D. R. P. 8410.** (Silberschlacke ist die auf Silberhütten abfallende sehr harte und gegen Wasser und Säuren besonders widerstandsfähige Schlacke.)

Nach **D. R. P. 241 328** wird ein Ölfarbenanstrichmittel, das auch auf ganz frisch hergestelltem Verputz fest und dauerhaft haftet, hergestellt aus Öl oder Firnis mit Silberschlacke, Zement und evtl. einem Farbstoff. Die Silberschlacke enthält Bleioxyd und Zinkoxyd an Kieselsäure gebunden.

Zum Anstrich feuchter Mauern eignet sich nach **Dorange, Dingl. Journ. 162, 71** ein Gemenge von 270 Tl. Zinkweiß, 3 Tl. Leim, 13 Tl. Kautschuk, 560 Tl. Leinöl, 5 Tl. fettem Öl, 5 Tl. Bleiglätte, 19 Tl. Kolophonium und 125 Tl. Wasser. Das Harz und das Zinkweiß werden den übrigen Bestandteilen nach dreistündigem Kochen beigegeben.

Eine große Zahl von konservierenden Anstrichen für Holz, Metalle, Mauern usw. mit Holzkohle, Zinkoxyd, Eisenoxyd, Tonerde, Metallfeilspänen, Braunstein u. dgl. als Hauptbestandteil, und Leinöl als Bindemittel ließ sich **A. V. Newton** nach **Dingl. Journ. 123, 472** im Jahre 1850 in England patentieren. Zahlreiche Vorschriften im Original.

Ein Zementleinölfirnis wird nach **D. R. P. 25 189** folgendermaßen hergestellt: Man verrührt Portlandzement mit Kalilauge, gießt von dem unlöslichen Rückstand ab, verkocht die Flüssigkeit mit Leinöl, Harz und Kalilauge, setzt zur völligen Verseifung noch etwas Alkohol und Ammoniak zu und erwärmt die Masse mit einer Lösung von Alaun und Kaliumbichromat. Der beim Eintrocknen des Firnisses hinterbleibende Überzug besteht aus palmitinsaurer Tonerde.

Nach **D. R. P. 21 911** mischt man zur Herstellung einer wetterbeständigen Anstrichmasse 100 kg Natronwasserglaslösung von 20° Bé mit 100 kg 18grädiger Zinkacetatlösung, preßt den Niederschlag von Zinksilicat ab, vermischt ihn innig mit 200 l Leinöl und 100 kg Zinkoxyd und verreibt schließlich in einer Farbmühle mit oder ohne Zusatz von Farben mit 100 kg Zinkoxyd und 50 l Terpentinöl.

Zur Herstellung wetterbeständiger Farbanstrichmassen vermischt man nach **D. R. P. 113 242** 35 Tl. Firnis, 30 Tl. Zement, 10 Tl. Kieselsäure und 20—30 Tl. Farbstoff in trockenem Zustande innig miteinander. Die Masse, die sich besonders als Rostschutzfarbe eignet und dementsprechend mit Schwarz, Oxydrot oder Bariumsulfat usw. gefärbt wird, schließt die Metalloberfläche völlig gegen die Luft ab.

Durch Wasser nicht angreifbare, nichtklebende Anstrichmittel zur Erzeugung mattglänzender Überzüge erhält man nach **D. R. P. 180 148** durch Vermischen eines trocknenden, fetten Öles oder eines fetten Öllackes mit basischen Tonerdeverbindungen.

Nach **E. P. 26 982/1909** erhält man eine Anstrichmasse für feuchte Wände durch Mischung von Barit, Mennige, Bleiweiß, Leinöl, Terpentin und Farbstoff.

Eine Ölfarbe, in der man Blancfix oder Lithopon durch gefällten kieselsauren Barit ersetzt, gewinnt große Beständigkeit gegen alkalische Laugen, Haltbarkeit an der Luft und bildet auf Zement oder Metall auch auf feuchten Flächen aufgestrichen, einen seewasserbeständigen und, wie es im Patent heißt, auch hämmerbaren Überzug. **(D. R. P. 186 541.)**

Die nicht allen Anforderungen entsprechenden Deckanstriche für die mit grundiertem Gewebe überzogenen Personenwagen mit Leinölfirnis als Fettstoff und für Güterwagen mit

sog. Waterprooffirnis sollen sich nach **Schulz** am besten ersetzen lassen durch einen kaltbereiteten Grundanstrich von 60% Bolus und 40% reinem Leinölstandölfirnis und einem Überanstrich aus denselben Bestandteilen im Verhältnis 30 Bolus zu 70 Firnis. Die weißen Dächer von Kühlwagen erhalten einen Anstrich mit einer aus Lithopon und reinem Leinölfirnis hergestellten weißen Farbe. **(Farbenztg. 17, 1649.)**

Nach **D. R. P. 238 859** werden wetterbeständige Mal- und Anstrichfarben hergestellt durch Zusatz von etwa 100% Bimsstein zu der betreffenden Körperfarbe. Der Bimsstein saugt mittels seiner feinen capillaren Röhrchen Farben und Farbmittel auf und umhüllt sie so mit einer durchsichtigen, gegen Witterungseinflüsse, aber auch schweflige Säure und Schwefelwasserstoff beständigen, glasigen Hülle. Zugleich wirkt er als Füllmaterial und dient zusammen mit Eiweiß und Leim oder anderen Farbbindemitteln als dauerhaftes Fixierungsmittel.

Zur Herstellung einer auf Metall, Holz und Glas festhaftenden, in wenigen Stunden erhärtenden, wetterbeständigen Anstrichmasse mischt man 100 Tl. Zinkweiß und 70 Tl. Leinöl innig verrieben mit 50 Tl. 20proz. reiner Salzsäure. **(D. R. P. 318 031.)**

In **Farbe und Lack 1912, 136** u. **144** findet sich eine genaue Vorschrift zur Ausbesserung bzw. Wiederherstellung abgeblätterter Bleiweiß-Ölfarbanstriche auf Mauern.

167. Harz-Leinöl-Emaillacke.

Über Emaillacke und die Herstellung der weißen Spiritus- oder ölhaltigen Emaillackfarben unter Verwendung von Lithopon und Zinkweiß (evtl. für manche Zwecke auch von Bleiweiß) siehe **Farbe und Lack 1912, 342.**

Die Emailfarbenlacke werden nach **Farbe und Lack 1912, 458** ebensowohl aus Dammar wie aus Kopalen oder Kolophonium mit Lein-, Sonnenblumen- oder Sojaöl als Bindemittel hergestellt. Sie finden Verwendung besonders in der Spielwarenindustrie; man verlangt von ihnen neben völliger Giftfreiheit natürlich auch absolute Klebfreiheit und Haltbarkeit. Die Herstellung der Produkte erfordert große Erfahrung und ist für den Kleinbetrieb weniger geeignet.

Richtig bereitete Emailfarbenanstriche und im Ofen getrocknete Ölanstriche sollen sich auch unter dem dauernden Einfluß von Wasser nicht verändern. Diese Widerstandsfähigkeit ist nach **L. E. Andés** allen Anstrichmassen eigen, die Harzlösungen als Bindemittel enthalten, was sich mit der Tatsache deckt, daß unter Wasser aufbewahrte Metalle durch gut hergestellte Harzüberzüge am wirksamsten vor der durch die Einwirkung elektrischer Ströme zustandekommenden Korrosion bewahrt werden. **(Chem. Rev. 19, 245.)**

Über die Widerstandsfähigkeit richtig hergestellter Emaillacke, die sich gegenüber Wasser, Lösungen neutraler und alkalischer Reinigungsmittel (Seife und Soda), ferner gegen Kalk und Zementverputz, auch gegen Desinfektionsmittel und nicht zu stark konzentrierte Mineralsäuren, verdünnte Essigsäure und die technischen Gasarten, schließlich auch, bis zu einem gewissen Grade, gegen organische Lösungsmittel beständig erweisen sollen, siehe **Krumbhaar, Farbenztg. 21, 366** u. **390.**

Über die guten Eigenschaften der im Handel befindlichen Temperol-, Email- und flüssigen Hartglasurfarben, die auch heißer 30proz. Sodalauge widerstehen, siehe **Techn. Mitt. f. Mal. 28, 159.** Vgl. **Bottler, Kunststoffe 1912, 9.**

Alle weißen Emaillacke enthalten als Pigment bestes Zinkweiß, dem zur Aufhebung des gelblichen Tones eine Spur Ultramarinblau beigegeben ist, während die Bindemittel außerordentlich verschieden sind, da man das Zinkweiß ebensowohl mit einer alkoholischen Harzlösung oder mit Resinatlacken als auch mit Leinöl usw. ansetzen kann. Die Art des Bindemittels ist gegeben durch den Verwendungszweck des Emaillackes, ebenso die Art der Zusätze, wenn man antiseptische Lackfarben oder Heizkörperlacke oder Anstriche mit anderen Eigenschaften haben will. Ein besonders kompliziert zusammengesetzter Lack enthält z. B. nach **Techn. Rundsch. 1908, 686** neben einer Lacklösung aus 10 kg Brasilkopal und 20 kg hellem Dicköl, die man bei 280° verschmilzt und nach dem Erkalten mit 6 kg Terpentinöl und 6 kg Benzin verdünnt, noch 40 g Paraffin, 50 g Schwefelblumen, 110 g helle Kautschuklösung und 60 g Mirbanöl. Zur Herstellung der Kautschuklösung weicht man 10 kg besten Rohkautschuk 3 Tage in 10 kg Leinölfettsäure und erhitzt die Kautschukmasse mit 5 kg auf 160° erhitztem Leinöl, in das man sie in kleinen Mengen einträgt, bis völlige Lösung erfolgt ist. 12,5 kg des so erhaltenen Bindemittels werden mit 5 kg Zinkweiß und 2 g Ultramarinblau in der Mühle vermahlen.

Über die Widerstandsfähigkeit von Lackierungen, besonders Innen- und Außenemaillackierung, die mit Zinkweiß als Farbe bereitet werden, gegen die Einwirkung von starker Soda-, Ammoniak- oder Natronlaugenlösung siehe **M. Bottler, Kunststoffe 5, 157.**

Zur Herstellung harter und klebfreier Öllacke löst man Galipot (Fichtenharz) unter Zusatz von mit 3—5% Kobaltsikkativ vermischtem, schnelltrocknendem Standöl in Terpentinöl und verreibt diesen Öllack zur Herstellung eines Emaillackes mit 70% Zinkweiß. Die Galipotlösung eignet sich auch in Verbindung mit Holzöldickölen als Silberlack und ist ferner zur Herstellung von Tauchlacken verwendbar. **(Farbenztg. 18, 1008.)**

Zur Herstellung von Anstrichmassen, die einen matten und harten Untergrund erfordern, verwendet man ein schnelltrocknendes Harttrockenöl, das aus einer Lösung von Harzen in Holzöl mit Zusatz von etwas Leinöl oder Sojabohnenöl bereitet wird. **(Farbenztg. 19, 26.)**

Für Spielwaren und andere billige Massenartikel wird zum Lackieren fast ausschließlich eine Lösung von Kolophonium in Spiritus verwendet. Verbessert werden diese sehr billigen Lacke durch Verwendung von gehärtetem Harz oder durch Zusatz von Lärchenterpentin. So löst man beispielsweise 20 kg Kolophonium in 22 kg Weingeist und setzt langsam 4 kg dicken Terpentin und 5 kg Terpentinöl zu. **(Farbe und Lack 1912, 342.)** Da übrigens Kolophonium fast ebenso teuer ist wie spritlöslicher Manilakopal und da eine alkoholische Kolophoniumlösung zu langsam trocknet, so empfiehlt es sich, einer Lösung von 12 Tl. Kolophonium in etwa 20 Tl. Spiritus noch 8—10 Tl. Manilakopal zuzusetzen.

Über Farben für die Spielwarenindustrie, die bezüglichen gesetzlichen Bestimmungen, die Beschaffenheit der Farben und über die einzelnen Farblacke und Teerfarben, die für diesen Zweck ebenso wie manche Mineralfarben zulässig sind, siehe **Farbe und Lack 1912, 298 u. 305.**

Eine ohne Lackierung glänzende Anstriche liefernde Komposition wird durch warmes Mischen von 1 kg Öl, $^1/_2$ kg Alkohol, 125 g Körnermastix, 125 g gestoßenen ostindischen Kopal, 125 g Gummilack, 125 g Sandarak und $62^1/_2$ g venezianischem Terpentin erhalten. **(Dingl. Journ. 141, 159.)**

168. Ölmalereitechnik, Malerfarbenbindemittel.

Keim, A., Denkschrift über die Mittel und Wege zu einer Verbesserung unserer Maltechnik auf dem Gebiete der Kunst und des Gewerbes. München 1890. Keim, A. W., Über Maltechnik. Ein Beitrag zur Förderung rationeller Malverfahren. Leipzig 1903. — Eibner, A., Malmaterialienkunde als Grundlage der Maltechnik. Berlin 1909. — Church, J. A., Farben und Malerei. Übersetzt und bearbeitet von M. und W. Ostwald. München 1908.

Über die Beziehungen der Maltechnik zur Chemie siehe die mit zahlreicher Literatur ausgestattete Abhandlung von **H. Tudor** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 21.**

Über die Technik der Ölmalerei siehe die Arbeit von **Petruscheffski, Techn. Mitt. f. Mal. 1893, 419.** Verfasser bespricht die Beständigkeit der Farbstoffe in Pulverform vor und nach ihrer Verreibung mit Öl; ferner das Zusammenziehen ein und derselben Farbe, die mit verschiedenen Ölen zubereitet wird und die häufig recht bedeutende Verminderung des Gewichtes und des Volumens der einzelnen Farbstoffe. So schwindet beispielsweise das Volumen von mit Mohnöl bereitetem Baritweiß in 2 Jahren um nicht ganz 3%, ebenso bereitetes Bleiweiß verliert jedoch in derselben Frist 18% des anfänglichen Volumens. Verfasser weist ferner auf die Kennzeichnung der im Handel befindlichen Farben hin, bespricht die Wirkungsweise der Sikkative, das Beimischen von Harzen und flüchtigen Ölen und rät, zur Beschleunigung des Trocknens die dünne Untermalung des Gemäldes längere Zeit dem direkten Sonnenlichte auszusetzen, um das Trocknen zu beschleunigen, während die chemischen Prozesse, die sich innerhalb der Bildschicht abspielen, durch Zufügen von Balsamen und Harzen, ebenso auch durch Bedecken der Rückseite des Bildes mit einem Firnis, verzögert werden sollen.

Vgl. auch die interessanten Versuche von **Chevreul** über Trocknen der Ölanstriche. **(Dingl. Journ. 1852, I, 55.)**

Unter Anfeuern bzw. Annetzen der Farben versteht man nach **Farbe und Lack 1912, 8** das Vermahlen des Farbstoffes mit geringen Mengen eines Öles (Vaselinöl), um besonders bei Herstellung billigerer Produkte die Leuchtkraft des Farbstoffes zu erhöhen und zugleich, was besonders für Bleifarben in Betracht kommt, das Stauben zu verhüten.

Die trocknenden Öle für die Maltechnik müssen klar und durchsichtig sein und dürfen auch beim längeren Stehen oder Erwärmen keine Trübungen ergeben. Wasser und Alkohol, mit denen man die Öle ausschüttelt, dürfen keine saure Reaktion zeigen, mit alkoholischer Kalilauge verseift soll kein unverseifbarer Rückstand und beim Veraschen keine beträchtliche Asche zurückbleiben. Schließlich müssen die Firnisse bei mittlerer Temperatur für sich aufgestrichen nach 24 Stunden eingetrocknet sein. **(L. Borucki, Techn. Mitt. f. Mal. 1889, 186.)**

In **Techn. Mitt. f. Mal. 28, 191** bringt **E. Täuber** Mitteilungen über Leinöl, Mohnöl und Walnußöl als Bindemittel für Künstlerfarben und kommt zu dem Schlusse, daß für Weiß, ebenso wie für alle in der Tube mit Leinöl rasch erhärtenden Pigmente das Mohnöl als Bindemittel dem Leinöl vorzuziehen ist. In allen anderen Fällen kommt aber nur dieses in Betracht, doch muß es für sehr zarte Farben (Kobaltblau, Krapplack usw.) durch Sonnenbelichtung möglichst weitgehend gebleicht sein. Dem Mohnöl überlegen ist aber das Walnußöl in der Hinsicht, daß die Farben zwar langsam, jedoch vollständig runzellos eintrocknen. Es empfiehlt sich also aus diesen und anderen Gründen, das Mohnöl stets dann durch Walnußöl zu ersetzen, wenn das Leinöl als Farbenbindemittel nicht in Betracht kommt.

In **Techn. Mitt. f. Mal. 1890, 152** empfiehlt **E. Friedlein** zum Anreiben der Farben für Ölmalerei verdicktes Mohnöl zu verwenden, das man durch 24stündiges Erhitzen des Handelsproduktes im Sandbad erhält.

Über Sojabohnenöl zu Malzwecken berichtet **M. Toch** in **Chem. Zentr.-Bl. 1912, 770.**

Ein Verfahren zur Herstellung von zu Malzwecken geeigneten Farbenbindemittel, insbesondere Ölfarben, ist durch den Gehalt der Mischung an Campher gekennzeichnet. Die Ölfarbe enthält überdiec Glycerin, evtl. noch Wachs und ungekochtes Leinöl. **(D. R. P. 322 556.)**

Nach **D. R. P. 42 469** stellt man für Zwecke der Ölmalerei gehärtete Ölfarben her durch Vermischen der Farbstoffe mit Schellack, Karnaubawachs oder Palmwachs. Diese Farben erhärten nach dem Auftragen auf die Bildfläche schon durch kurzes Erwärmen auf 40—80°, so

daß sofort weitergemalt werden kann. Besonders geeignet sollen diese Farben zur Verwendung auf einem aus Wachs, Fetten und Harzen bereiteten Maluntergrund sein, der bei der angegebenen Temperatur einen Teil dieser Farben aufsaugt und so ebenfalls zum schnellen Erhärten der Farben beiträgt.

Zur Herstellung von Malerfarben schmilzt man nach **D. R. P. 109 148** zunächst 100 Tl. Dammarharz mit 30 Tl. Krystallsoda, löst die Masse nach dem Erkalten in Benzin und filtriert von der unlöslichen Harzseife; man schmilzt ferner 100 Tl. Bernstein, 600 Tl. Mohnöl, 600 Tl. Spicköl und 300 Tl. Petroleum und vereinigt die beiden Lösungen in dem Verhältnis, daß die Dammarlösung überwiegt. Man mischt jetzt den Farbstoff auf der Platte oder in der Farbmühle bei und erzielt so, auch ohne Zusatz von Terpentinöl oder Trockenmitteln, ein rasches Trocknen der Farbe.

Nach **D. R. P. 211 674, Zusatz** zu **187 211** [181] wird ein Bindemittel für Künstlerfarben hergestellt durch inniges Vermischen von 40 g Mohnöl und 100 g geklärtem Eiweiß. Dann erhitzt man auf 90°, bis die Mischung nur noch 55 g wiegt und vermengt mit einer Lösung von Mastix in Terpentinöl.

Zur Gewinnung von Malerfarben für die Ölmalerei werden die gebräuchlichen Pigmente nach **D. R. P. 261 150** mit Öl, Balsam oder dgl. gemischt, in heißem Zustande getrocknet und schließlich gemahlen. Mit diesen in allen Nuancen herstellbaren Farben vermag man die Bromsilberretouche von Lichtbildern zu ersetzen und ölgemäldeähnliche Bilder trocken zu erzeugen, ebenso wie sich für die Kunstmalerei der Vorteil ergibt, daß das mit den Farben hergestellte Ölbild ohne Sikkativzusatz sofort trocknet und keine Sprünge erhält.

Die indigoiden Farbstoffe von Art des Indigos und Thioindigos eignen sich nicht für die Ölfarbenmalerei, da sie ihre Farbkraft, sogar den Farbton beim Aufstrich mit trocknenden und leicht ranzig werdenden Ölen schnell verlieren. Nach **A. Eibner** sind für die Ölfarbenindustrie überhaupt nur völlig verlackte Teerfarbstoffe verwendbar. **(Chem.-Ztg. 26, 229; 27, 243; 28, 254.)**

In **Dingl. Journ. 257, 212** berichtet **F. Tolmey** über die Herstellung des für Zwecke der Kunstmalerei verwendeten braunen Asphaltfirnisses. Dieser allein findet Verwendung, und zwar nur in dünner Lösung für Lasuren und Schatten, da der Asphalt, in Ölen und Firnissen als Malerfarbe angerührt, zum Durchschlagen neigt. Vgl. **Chem.-Ztg. 1893, 1507.**

169. Ölgemälde: Beständigkeit, Rißbildung, Einschlagen, Dunkeln usw.

Über Malfehler, ihre Ursachen und Verhinderung siehe die ausführliche Arbeit von **G. W. Thompson** in **J. Ind. Eng. Chem. 7, 136.**

Die Bleichung des durch Schwefelwasserstoff geschwärzten Bleiweißes, die im Sonnenlicht auch unter Luftabschluß sehr bald bewirkt wird, und bei alten Anstrichen viel langsamer vor sich geht als bei neuen, vollzieht sich bei frischen Anstrichen sogar im Dunkeln, so daß die Ursache dieser Umwandlung des Bleisulfides zu Bleisulfat nicht dem Lichte, sondern den als Peroxyde bezeichneten intermediären Oxydationsprodukten des trocknenden Öles zuzuschreiben sind. Jedenfalls existiert eine Schwefelwasserstoffgefahr für Ölgemälde nach **E. Täuber** nicht, denn in frischem Zustande schützt sich die Farbschicht selbst und später dient ihr der Harzlack, mit dem jedes Bild überstrichen wird, zum Schutz. **(Chem.-Ztg. 34, 1126;** vgl. **Techn. Mitt. f. Mal. 1906, 306** und **Chem.-Ztg. Rep. 30, 267.)**

Ölgemälde, die an der Luft schwarz geworden sind, lassen sich durch helles Sonnenlicht verbessern, da das Bleisulfid der Farben am Lichte zu weißem Bleisulfat oxydiert wird. In der Farbschicht selbst kann das allmähliche Trocknen des Öles seine Oxydation und dadurch die Desoxydation eines Pigmentes verursachen, aber es kann auch die Oxydation des Pigmentes beschleunigen. Die durch Oxydation erzeugten Pigmente sind beständiger als jene, die durch Reduktion erzeugt werden. Im Zusammenhang mit den Erfahrungen, die beim Färben gewonnen werden, ist es wahrscheinlich, daß man die größte Lichtbeständigkeit der Farben dadurch erzielen kann, daß man die Lacke mit einer geeigneten Mischung von Fällmitteln herstellt. **(W. D. Bancroft, Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 2458;** vgl. **Chem.-Ztg. 1912, 1274.)**

Nach **R. Kayser, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1885, 1137,** beruht das Nachdunkeln der Ölfarben bei Verwendung von Zinnober auf dem Bleigehalt des verwendeten, mit Glätte gekochten Firnisses. Man soll daher in diesem Falle nur mit borsaurem Manganooxydul gehärtete Firnisse verwenden.

Nach **L. H. Fischer,** Die Technik der Ölmalerei, Wien 1911, S. 120, wird das Nachdunkeln der Bilder durch Mangel an Licht während des Trockenprozesses bewirkt, besonders die mit Bleiweiß angelegten Töne dunkeln in lichtlosen Räumen rasch nach. Die Bilder verändern sich überhaupt am meisten während des Trockenprozesses.

Über das Nachdunkeln von Ölbildern finden sich interessante Ausführungen von **A. Eibner** in **Münchner kunsttechnischen Blättern** (herausgegeben von Ernst Berger), Beilage der „Werkstatt der Kunst", IX. Jahrg., Nr. 13 u. f.

Für die Malerei ebenso wie für die Anstrichtechnik gilt als Grundregel, daß, solange eine Farbschicht nicht völlig durchgehärtet ist, diese, wenn sie überdies noch langsam trocknet, nicht mit einer schnelltrocknenden Schicht überzogen werden darf, da der Firnisüberzug bei der während des Trocknens eintretenden Schrumpfung die unter ihm befindliche feuchte Farbe mitnimmt, wodurch Risse entstehen. Von Einfluß auf die Rißbildung sind aber auch die Pigmente,

die, je nach ihrer chemischen Natur, die Oxydation des öligen Bindemittels fördern oder verzögern. Nach den Untersuchungen von **E. Täuber** neigt Mohnöl mehr zur Rißbildung als Leinöl und Mennigegrundierung, am meisten jedoch begünstigt Zinkweiß das Zerreißen der auf ihnen liegenden Farbschichten. **(H. Hillig, Prometheus 26, 212.)**

Nach **Wiederhold, Hess. Gew.-Bl. 1867, 909** ist die Ursache des Rissigwerdens der Ölgemälde in erster Linie in der Leinwand und ihrer Grundierung zu suchen, da Gemälde auf Holz und anderen Malgrundmaterialien nicht zur Rißbildung neigen. Er empfiehlt daher, die Malleinwand mit einem innig verrührten Gemenge von Mehlkleister mit 30% dickem, mit Terpentinöl verdünntem Ölfirnis und 4—5% in Wasser leimig gelöster Seife zu grundieren. Diese Grundmasse soll, insbesondere wenn man bei dem späteren Auftrag weiterer Grundierungsschichten den Kleister wegläßt und nur reinen Ölfirnis mit Bleiweiß zur Anwendung bringt, dauernd elastisch bleiben und nicht durchschlagen.

Zum Kitten der Sprünge in Ölgemälden, ebenso zur Herstellung von Anstrich- und Überzugsmassen, verwendet man nach **D. R. P. 78 266** ein Gemenge von Aluminiumpulver mit einer mit Teerfarben gefärbten Lösung von Schellack, Borax, Alkali oder Alkalicarbonat in Alkohol.

Zur Verhütung des Springens der Ölfarben schlägt **J. L. Schudt** vor, nicht nur einen sehr gut ausgetrockneten Malgrund zu bereiten, sondern zur Untermalung auch möglichst dick in Öl angeriebene Farben zu verwenden, die mit Terpentinöl oder einem anderen flüchtigen Öl verdünnt sind. Die mäßige Anwendung von gutem Sikkativ bei Farben, die langsam trocknen, schadet nichts. **(Techn. Mitt. f. Mal. 1888, 100.)** Vgl. **ebd.** auch **S. 42** und **W. Greve, S. 55.**

Über Sprung- und Rißbildung antrocknender Ölfarbenaufstriche siehe den betreffenden Abschnitt in den Mitteilungen aus der Versuchsanstalt für Maltechnik an der Technischen Hochschule in München von **A. Eibner in Chem.-Ztg. 1921, 469.**

Über Risse in der Bildschicht von Ölgemälden siehe **Ernst Täuber, Chem.-Ztg. 1909, 85, 94** und **Kunsttechn. Blätt. 1912, 57.**

Über das Einschlagen der Ölfarben bei Ölgemälden siehe **G. Buchner, Techn. Mitt. f. Mal. 1885, 51.** — Vgl. [162].

Nach **Techn. Rundsch. 1907, 691** überzieht man die eingeschlagenen Partien von Ölgemälden, wenn sie vollständig trocken sind, entweder mit Eiweiß oder mit französischem Firnis oder ähnlichen Kopal- oder Dammarlacken.

Um das Überstreichen alter Ölfarbenanstriche ohne Firnissen oder Abkratzen zu ermöglichen, überzieht man den alten Anstrich mit einer wässerigen Mischung von Kalk, Salz und Gips, auf die nach dem Trocknen der Neuanstrich direkt aufgetragen werden kann. **(D. R. P. 324 278.)**

Zur Feststellung von Übermalungen bei Ölgemälden bedient man sich der Röntgenstrahlen, die auf dem photographischen Negativ die Helligkeitswerte der Farben von Ölgemälden im wesentlichen dem Original ähnlich wiedergeben, dabei aber auch Farbschichten zum Ausdruck bringen, die für das Auge nicht sichtbar, unter der Oberfläche des Bildes liegen. **(D. R. P. 289 935.)**

170. Konservieren und Reinigen der Ölgemälde, Firnisentfernung.

Pettenkofer, M. v., Über Ölfarbe und Konservierung der Gemäldegalerien durch das Regenerationsverfahren. Braunschweig 1902. — Büttner-Pfänner zu Thal, Handbuch der Erhaltung, Reinigung und Wiederherstellung der Ölgemälde.

Über das Firnissen der Gemälde findet sich in **Polyt. Zentrh. 1857, 87** eine ausführliche und heute noch lesenswerte Mitteilung.

Zum Konservieren von Bildern (Ölgemälde, Aquarelle, Gouachebilder) überzieht man sie nach **D. R. P. 92 240** mit einer dünnen Schicht Canadabalsam und zieht sie auf einer ebenfalls mit Canadabalsam überzogenen Glasplatte auf. Etwaige Luftblasen werden mit einem Falzbein entfernt, und das Bild haftet dann fest auf der Platte, ist schädlichen Einwirkungen von der Vorderseite her entzogen und seine Besichtigung ist durch falsche Brechungserscheinungen nicht gestört, da der Canadabalsam denselben Brechungsexponenten besitzt wie gutes Spiegelglas.

Nach **D. R. P. 97 108** kann man den Malgrund von Ölgemälden, die auf Leinwand gemalt sind, gegen den Einfluß der Atmosphärilien schützen, wenn man die rückwärtige Leinwandfläche mit Hilfe eines stark klebenden elastischen Lackes mit Zinnfolie überdeckt.

Um Ölbilder gegen die Einflüsse der Feuchtigkeit widerstandsfähig zu machen, tränkt man ihre Rückseite nach **D. R. P. 117 462** mit einer Mischung von Vaselin mit Paraffin, Ceresin oder Wachs.

Zum Schutze der mit Ölfarben auf Holztafeln ausgeführten Bilder kann man an Stelle eines Firnisüberzuges auch einen Überzug mit Zaponlack oder besser noch einer Lösung von Hausenblase in Essig aufstreichen. Wenn es sich um besonders empfindliche, zart getönte Malereien handelt, müssen diese Lösungen, die natürlich nur auf die völlig trockene Ölfarbenschicht aufgetragen werden dürfen, filtriert werden, auch muß man von reinsten Materialien ausgehen und darf nicht so lange kochen, daß Bräunung der Hausenblase eintritt. Zweckmäßig wird die erste trockene Schicht mit einem zweiten und dritten ebensolchen Auftrag versehen, worauf man mit feinem Sandpapier schleift, dreimal eine farblose Schellackpolitur aufbringt, abermals abschleift und schließlich mit gebleichtem Leinöl oder mit reinem Schweinefett poliert. **(Techn. Rundsch. 1907, 400.)**

Über die Reinigung der Ölgemälde und Kupferstiche von Öl, Fett, Wachs und Talg siehe **Polyt. Zentrh. 1853, 612** und **Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1854, 114.**

In **Dingl. Journ. 1850, II, 157** findet sich ein Referat über die im Jahre 1846 patentierten Vorschriften zum Reinigen und Restaurieren von Ölgemälden, gefirnisten Möbeln u. dgl. Die Mischungen bestehen im allgemeinen aus Nelken-, Lavendel-, Terpentinöl, Firnis und Spiritus mit oder ohne Zusatz von sehr verdünnten Mineralsäuren.

Zum Reinigen alter Ölbilder verwendet man nach **Pettenkofer, Techn. Mitt. f. Mal. 1888, 2,** mit Ammoniakflüssigkeit verseiften Copaivabalsam oder ohne Zusatz verseifender Mittel ein Gemenge von Copaivabalsam und Alkohol, ferner Alkohol- oder Ätherdämpfe, Amylacetat, eine Lösung von 1 Tl. Wachs in Terpentinöl oder Benzin, 30 Tl. Holzgeist, 25 Tl. Aceton und 45 Tl. Benzol usw. Wertvolle Bilder sollen zu dieser immerhin auch die Farbschicht angreifenden Behandlung einem Fachmann übergeben werden, um so mehr, als solche Firnisentfernungsmittel nur auf Grund langjähriger Erfahrung zusammengestellt werden können und dann natürlich streng geheimgehalten werden.

Die **Pettenkofer**sche Methode der Reinigung von Ölgemälden (in England patentiert am 20. Oktober 1863), der Behandlung mit Alkoholdämpfen ist in **Dingl. Journ. 173, 215** genau geschildert. Vgl. **Weigelt, D. Ind.-Ztg. 1875, 115** und **Pettenkofers** zitiertes Werk.

In **D. Ind.-Ztg. 1867, 338** findet sich ein Auszug über eine Arbeit **G. J. Mulders,** die sich mit der Konservierung von Ölgemälden beschäftigt und insbesondere die **Pettenkofer**sche Methode der Restaurierung alter Ölgemälde kritisiert. Als besonderen Nachteil dieser Alkoholmethode hebt der Verfasser hervor, daß die Alkoholdämpfe das ganze Gemälde gleichmäßig beeinflussen, während doch schadhafte Stellen mit guterhaltenen Partien abwechseln, und daß die Harzschicht, die auf der Oberfläche liegt, ihrer verschiedenen Dicke wegen von den Alkoholdämpfen auch verschieden stark angegriffen wird. Um die Bildung neuer Risse zu verhüten, schlug **Pettenkofer** schon vor, das Gemälde vor oder nach der Behandlung mit Alkoholdämpfen mit Copaivabalsam zu bestreichen, doch ist auch diese Abänderung der für manche Zwecke gewiß sehr verwendbaren Methode dann unverwendbar, wenn das Gemälde nicht mit einem Terpentinölfirnis, sondern mit einem Ölfirnis bestrichen worden war. Verfasser kommt zu dem Schluß, daß die Restaurierung beschädigter oder die Auffrischung alter Gemälde von Fall zu Fall nach besonderen Methoden zu erfolgen hat.

Nach **E. v. Bibra, Journ. f. prakt. Chem. I, 17, 171,** reinigt man Ölgemälde in der Weise, daß man sie zuerst mit einem dichten Seifenschaum bedeckt, den man 8—10 Minuten liegenläßt, worauf man abspült, trocknet und das Bild mit einem mit Nitrobenzol getränkten Leinwandbausch so lange abreibt, bis die Leinwand sauber bleibt.

Zum Reinigen bemalter Flächen überstreicht man sie mittels feuchten Flanells mit basischsalpetersaurem Wismut (Spanischweiß), das Staub und fettigen Schmutz bindet. Dann wäscht man mittels eines Schwammes mit reinem Wasser nach und reibt die gereinigte Stelle mit einem Stück weichen sämisch gegerbten Leders trocken. Das Verfahren ist der Seifenreinigungsmethode vorzuziehen. **(D. Gewerbeztg. 1870, Nr. 27.)**

Über das Reinigen und Wiederherstellen von Ölgemälden schreibt **G. Field** in **Dingl. Journ. 184, 317.** Er verwendet kohlensaures Ammoniak als das einzige Alkali, das, ohne die Farbschicht anzugreifen, Schmutz, Öl und Firnis von der Oberfläche entfernt, ferner mit Terpentinöl versetzten Weingeist oder reinen Alkohol mit Äther, evtl. auch eine starke Gummi- oder Leimauflösung. Nach den weiteren Angaben kann man auch eine dicke Lage feuchter Walkerde auf die Oberfläche des Gemäldes auflegen und diese nach genügender Aufweichung der obersten Schicht samt dem Schmutz entfernen. Nach einer eigentümlichen Vorschrift, deren Nachahmung jedoch kaum anzuempfehlen sein dürfte, verfährt man zur Reinigung der Bildoberfläche in der Weise, daß man das Bild befeuchtet und die feine Wasserschicht während eines starken Frostes gefrieren läßt, um am anderen Morgen alle Verunreinigungen mit einem feuchten Schwamme abzuwaschen. Bezüglich der Einzelheiten der verschiedenen Verfahren sei auf das Original verwiesen.

Als Putzmittel zum Reinigen von Bildern, tapezierten oder gemalten Wänden, Plafonds usw., wird in **D. R. P. 104 569** empfohlen, ein innig verknetetes Gemenge von Brot, Schwerspat, Sand und Kuhhaaren zu verwenden.

Nach **D. R. P. 221 039** reinigt man Ölfarbenanstriche mit einer Mischung von 70—75 Tl. einer 3proz. Essigsäurelösung und 25—30 Tl. einer ebenso starken Borsäurelösung. Der Schmutz wird ohne Streifenbildung entfernt und der Glanz des Anstriches wiederhergestellt.

Um alten Lack oder Firnis von Ölgemälden zu entfernen, wird nach **D. R. P. 238 382** zunächst eine Lösung von 90—120 g Schwefeläther und 90—120 g Nelkenöl in etwa 1000 g schwachem Weingeist (Rum) hergestellt, sodann eine zweite Lösung, die aus 900—1100 g Paraffinöl und ebensoviel Terpentinöl besteht; je 500 g der beiden Mischungen werden vereinigt und mit 400—600 g Wasser versetzt, das 20—50 g Kochsalz enthält. Sehr alter Lack wird mit dieser Flüssigkeit einige Minuten geweicht, sonst reibt man die zu reinigende Stelle mit Hilfe eines Wattebausches so lange ab, bis die jeweils frisch genommene Watte rein bleibt.

Nach **D. R. P. 268 626** und **269 475** reinigt man Fresken, Aquarelle, Ölgemälde, Stereochromiebilder in Caseinfarben, oder in Tempera gemalte Bilder oder Photographien durch einfaches Überstreichen der Bildfläche mit Benzylalkohol, Benzoesäurebenzylester, Chlorhydrin, ölsaurem Äthyl oder zahlreichen anderen zumeist esterartigen Stoffen. Es gelingt so auch alte Bilder in vollständiger Reinheit der Farben und in ihrem Glanz wiederherzustellen und man kann

sogar Bildern die ursprüngliche Reinheit und Klarheit der Farben wiedergeben, deren Schmutzschicht zum Teil mit aus dem Bleiweiß der Farben gebildetem Schwefelblei durchsetzt ist.

Die Reinigung der Kaulbachschen Wandgemälde im Neuen Museum zu Berlin beschreibt **F. Rathgen** in **Umschau 1917, 446.**

171. Lackschichtentfernung allgemein. Ölbehälter-, Pinselreinigung, Lackrestverwertung.

Einen tabellarischen Überblick über die Lackentfernungs- und Abbeizmittel auf Grund der Patentliteratur bringt **Marschalk** in **Kunststoffe 9, 19.** — Vorschriften zur Entfernung von Lackschichten finden sich auch in dem Buche von **F. Polleyn**, Putzbaumwolle und andere Putzmaterialien, Wien und Leipzig 1909.

Das beste mechanische Mittel zur Entfernung alter Lack- und Ölfarbenanstriche ist das Abbrennen, das bei vorsichtiger Arbeit eine Ablösung der zusammenhängenden und dann leicht abhebbaren Lackschicht bewirkt.

Man brennt mit Stichflammen (z. B. mittels des in **D. R. P. 200 727** beschriebenen heizbaren Schabewerkzeuges) oder mit glühenden Holzkohlen ab, doch bewirkt dieser Prozeß, wenn man nicht sehr achtsam verfährt, Verkohlung des Holzes. Die abgebrannten Hölzer müssen dann vor Aufbringung des neuen Anstriches mit Natronlauge angebeizt, abgewaschen und mit Essigsäure neutralisiert werden, um so ein besseres Haften des neuen Anstriches zu ermöglichen. Auch bei dieser Nachbehandlung leidet die Holzfaser ebenso wie bei Anwendung der verschiedenen, in fester, flüssiger oder teigiger Form in den Handel gebrachten alkalischen Präparaten, da das Alkali trotz ausreichenden Waschens das Holz zum Quellen bringt. Am besten eignen sich nach **Andés, Farbenztg. 19, 88,** alkalifreie Lösungsmittel, die mit Wachs oder ähnlichen Körpern verdickt als sog. Farbenvertilger durch zahlreiche, meist amerikanische Patente geschützt, in den Handel kommen.

Zur Entfernung sog. Email von Drähten (es handelt sich stets um einen bei hoher Temperatur aufgebrannten Emaillack und nicht um Gläser) brennt man die Schicht am besten über einem offenen Feuer ab und beizt den Draht mit Salpetersäure oder mit einem Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure. Wenn man durch gründliches Waschen für Entfernung der Säure sorgt, ist eine Abnahme der Drahtstärke nicht zu befürchten. **(Techn. Rundsch. 1913, 326.)**

Die chemischen Abbeizmittel für Öl- und Lackfarben sollen schnelle und leichte Löslichkeit bewirken, mehrere Male anwendbar sein und auch empfindliche Hölzer nicht nachteilig beeinflussen. Sie bestehen aus flüssigen und festen Bestandteilen, deren Mengen dem Präparat die Konsistenz als Pulver, Emulsion oder Salbe verleihen. Die Bestandteile der Präparate sollen in verschiedenen Richtungen wirksam sein. Einige haben den Zweck, als Lösungsmittel für die Harze und fetten Öle zu dienen (es sind dies die verschiedensten Alkohole, Ketone, Äther, Kohlenwasserstoffe und ihre Chlorierungsprodukte, Phenole und Terpene), während andere das schnelle Verdunsten des betreffenden Lösungsmittels verhindern sollen (Wachsarten, Wollfett, Talg, Vaselin, Paraffinöl, Casein, Anilin, Sulforizinoleate u. a.). Oder man setzt Säuren zu, die den Lackanstrich lockern (Ameisen-, Essig-, Oxal-, Palmitin- und Stearinsäure) oder man bewirkt schließlich durch Zusatz von Stoffen, die aufsaugende Wirkung ausüben, wie Pfeifenton, Kieselgur, Knochenmehl, Korkmehl usw. die Streichbarkeit der Massen. Meistens sind diese Lackentfernungsmittel Gemenge von Stoffen, die allen dieser Gruppen angehören, und man kann sie dann je nach dem Vorwiegen des einen oder anderen Bestandteiles entsprechend benennen. Sehr wesentlich ist, daß, je nach dem Verwendungszweck der Lackentfernungsmittel, die bestrichene Fläche durch diese Mittel nicht ungünstig beeinflußt wird, daß sich also z. B. Holz nicht bräunt, Metalle nicht zerstört werden oder Gemälde, deren Firnisdecke man entfernen will, keinen Schaden erleiden, man muß eben nach Art dieses Verwendungszweckes die einzelnen Bestandteile des Gemenges entsprechend wählen. Je einfacher die Mittel sind, um so besser ist meistens ihre Wirkung. Das einfachst zusammengesetzte und zugleich billigste Gemenge besteht aus einem Brei von Ätzkalk, Schmierseife und Holz- oder Bimssteinpulver, wobei man zweckmäßig zur Emulgierung etwas Mineralöl und zur Erhöhung der ätzenden Wirkung etwas Ätznatron zufügt. **(Farbe und Lack 1912, 14.)** Vgl. **O. Ward, Seifens.-Ztg. 42, 31.**

Es ist hervorzuheben, daß keine natronlaugehaltigen Lackentfernungsmittel zur Entfernung von Ölschrift auf Glastafeln Verwendung finden dürfen, da die Natronlauge das Glas angreift, wodurch geätzte Stellen auf dem Glase entstehen, die nicht wieder entfernbar sind. Meistens genügt für diesen Zweck Schmierseife, die man auflegt und einige Tage einwirken läßt. Vgl. die Arbeit von **E. J. Fischer** in **Farbe und Lack 1913, 14,** die das Thema erschöpfend behandelt.

Schließlich sei noch folgende eigenartige Methode der Lackentfernung erwähnt: Nach **H. Emsmann, Dingl. Journ. 198, 164,** kann man Lacküberzüge von verzinntem Blech leicht ablösen, wenn man durch einen Schnitt das Blech bloßlegt und Quecksilber aufbringt, das durch Amalgambildung die Loslösung der Firnisschicht bewirkt.

Über die Methoden der Gefäß- und Kannenreinigung in der Lack- und Farbenindustrie siehe **Farbenztg. 1920, 1617.**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 170** werden Ölflaschen am besten gereinigt, wenn man sie mit Wasser halb füllt, je nach der Größe der Flasche 5—20 g geschabter Quillajarinde hinzufügt und schüttelt.

Um Gefäße oder Dampfapparate von anhaftenden Gerüchen zu befreien (Petroleum, Lebertran usw.), werden diese Gefäße nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1911, 1122** mit Senfmehlpulver ausgebrüht.

Zur Reinigung gebrauchter Lack- und Ölbüchsen verwendet man nach **Farbe und Lack 1912, 24** am besten kochende Natronlauge, die natürlich nachträglich vollständig entfernt werden muß, um die später einzufüllenden Produkte nicht zu schädigen. Zum Reinigen gebrauchter Ölbleiweißfässer ist es vorteilhaft, dieser Behandlung noch eine solche mit verdünnter Salpetersäure folgen zu lassen, um das Bleiweiß selbst aufzulösen.

Oder man taucht die Blechdosen zur Entfernung der Lackschicht in eine heiße, 15proz. wässerige Lösung von Ätznatron oder Pottasche oder verwendet nach **Techn. Rundsch. 1912, 65** eine Mischung gleicher Teile Aceton, Fuselöl, Holzgeist und Solventnaphtha.

Das Reinigen gebrauchter Lack- und Firnisflaschen mit Ätzlauge ist ferner genau beschrieben in **Farbe und Lack 1912, 378.**

Nach **E. Friedlein, Techn. Mitt. f. Mal. 1890, 8,** empfiehlt es sich, zum Aufweichen von Ölfarben, Pinseln u. dgl. und zum Entfernen kleiner Stellen aus Ölbildern Chloroform zu verwenden.

Um Malerpinsel von eingetrockneten Ölfarben zu befreien, legt man sie nach **Brunner, Dingl. Journ. 150, 379,** 12—24 Stunden in eine 60—70° warme 30proz. wässerige Sodalösung (Krystallsoda) und wäscht die aufgeweichte Farbe nachträglich mit Seifenwasser aus.

In **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 376** empfiehlt man auch Carbolsäure oder Amylacetat als Mittel um hartgewordene Pinsel wieder weich zu machen. Oder man kocht die Pinsel in Essig und wäscht sie dann, wenn sie weich sind, mit Schmierseife aus.

Zur Wiederverwertung bzw. Entfernung eingetrockneter Lack- und Ölfarbenreste aus Farbentöpfen oder Pinseln weicht man die Farbreste in den Dämpfen einer Mischung aus flüchtigen Kohlenwasserstoffen und Spiritus, erhält die Farben so in wesentlich konzentrierter Form als bei der üblichen Behandlung mit Terpentin-, Lein- oder Erdöl und kann sie nach dem Abkratzen direkt zur Bereitung von Anstrichfarben auf die Farbmühle bringen. **(D. R. P. 158 310.)**

Die Reste der nach einem dieser Verfahren abgeschabten oder abgelösten Lacke oder Farben, die sog. Farbpellen, lassen sich nach **Techn. Rundsch. 1910, 517** mit Natronlauge oder Schmierseife zu einer Masse verkochen, die mit Öl verdünnt und gesiebt für untergeordnete Zwecke noch als Anstrichmasse dienen kann.

Man kann aber auch die öligen Rückstände der Benzin-, Lack-, Farben-, Terpentin-, Linoleumfabrikation in Pfannen verdampfen, worauf man das Öl-Wasser-Dampfgemisch bei Hellrotglut durch katalytisch wirkende Stoffe, z. B. Eisendrehspäne, leitet; es resultieren so hochwertige Kohlenwasserstoffe. **(D. R. P. 362 740.)** Nach dem Zusatzpatent kann man die Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen bei der Destillation von Rückständen der Benzin-, Lack-, Farben-, Terpentin- und Linoleumfabrikation erhöhen, wenn man die gebildeten leichten Gase, die z. B. unter hohem Druck in Stahlflaschen komprimiert wurden, unter einem Druck von $^1/_2$—1 Atm. wieder in das in den Retorten befindliche Destilliergut einleitet. **(D. R. P. 366 611.)** Nach dem weiteren Zusatzpatent entwässert man die Rohstoffe, also die fettigen oder öligen Rückstände der Benzin-, Lack-, Linoleumfabrikation usw. vor der Verarbeitung soweit als möglich. **(D. R. P. 364 973.)**

Außerdem kann man diese Lackreste, Ölfarben- und Lackhäute auch in geringen Mengen als Zusatz zu Glaserkitten oder Porenfüllern verwenden oder sie werden nach dem Aufweichen mit Natronlauge mit vegetabilischem Leim zu Rohmaterialien für Leimfarbenanstriche verarbeitet. **(Malerkalender 1911.)**

In **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 162** findet sich eine kurze Angabe über Verwendung von Lackresten zum Anstrich von Asphalt- und Abfallrohren und auch als Zusatz zu Kalkfarben. Meistens wird eine so bereitete Anstrichmasse, die später sehr fest wird, mit Aluminiumpulver oder Bronzepulver versetzt und kann dann auch als Heizkörperlack dienen.

Ein Apparat zum Reinigen gebrauchter Öl-, Firnis- und Teigfarben ist in **D. R. P. 273 718** beschrieben.

172. Lackentfernungsmittel ohne alkalische Wirkung.

Zur Herstellung eines Farbe- und Firnisentfernungsmittels löst man Wachs oder ähnliche Körper nach **D. R. P. 150 881** in Benzol u. dgl, und fällt das Wachs durch einen mit dem Lösungsmittel mischbaren Alkohol in gelatinöser Form wieder aus. Das Mittel wirkt sehr energisch, bildet auf der der Luft ausgesetzten Seite ein Häutchen, das die weitere Verdunstung der Lösungsmittel verhindert, und kann auch auf senkrechten Flächen angewendet werden, ohne daß das Farblösungsmittel abläuft.

Nach **A. P. 948 814** wird ein Farben- und Lackentfernungsmittel hergestellt aus einem Gemenge von Benzol, Alkohol, Aceton, Wachs, Kerosin und Erdöl.

Zur Entfernung von Lack, Farbe oder Firnis bedient man sich nach **A. P. 871 790** eines Gemenges von 1 Tl. Alaun und 3 Tl. eines Gemisches aus 8 Tl. Aceton, 2 Tl. Benzol und 2 Tl.

Toluol oder nach **A. P. 875 416** einer Suspension von Cellulose in organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Benzol usw.) oder nach **A. P. 876 582** eines Mittels, das aus Benzol, Alkohol und einer benzollöslichen Chlorverbindung des Antimons besteht.

Zum Entfernen von Firnis oder Farbe löst man nach **A. P. 876 251** 1 Tl. Aceton, 1 Tl. Benzol, etwas ölsäurefreie Stearinsäure und Vaselin. Beim Verdunsten krystallisiert die Stearinsäure aus, und die Krystalle, die von dem Vaselin verhindert werden sich zusammenzuballen, sollen die Lack- oder Farbschicht von der Unterlage abheben. Ein anderes Mittel wird nach **A. P. 876 304** hergestellt aus 85 Tl. Brennspiritus, 14 Tl. Aceton, 1 Tl. Amylacetat, 1 Tl. Japanwachs und $^1/_2$ Tl. Ceresin.

Als Lackentfernungsmittel wird nach **A. P. 878 240** ein Gemenge von 1 Tl. Benzol, 2 Tl. Aceton und 1 Tl. Knochenmehl verwendet.

Ein Lackentfernungsmittel wird nach **A. P. 885 396** hergestellt aus Fischöl, Paraffin, Alkohol und einem leichten Kohlenwasserstoff, oder nach **A. P. 901 895** aus 16 Tl. Propylalkohol, 3 Tl. Äthylalkohol, 1 Tl. Benzol und 1 Tl. Wachs.

Nach **A. P. 904 250** wird ein Lack- und Farbenentfernungsmittel gewonnen aus 75 Tl. Schwefelkohlenstoff, 25 Tl. Benzol und 10 Tl. Chlorschwefel, evtl. unter Zusatz von 10 Tl. Schwefel oder auch von 10 Tl. geschwefeltem Leinsamenöl.

Zur Entfernung alter Lackanstriche von Holz und Metall verwendet man nach **Pharm. Ztg. 1909, 996** ein Gemisch gleicher Teile Schwefelkohlenstoff und gereinigtem Aceton unter Zusatz von 5,4% gereinigtem Erdwachs.

Zur Entfernung alter Farbanstriche bedient man sich nach **D. R. P. 218 958** der Flüssigkeit, die man durch zweimaliges Extrahieren von Goudron (Destillationsrückstände des rohen Erdöles) mit der fünffachen Menge 94—95proz. Alkohol erhält. Man kocht 15 Minuten lang, filtriert, entfernt aus dem Filtrat das Paraffin und verwendet die so erhaltene Lösung (mit 2 bis 3% wirksamer Bestandteile) als solche oder in Form ihrer wässerigen Emulsion. Vgl. **Zusatz D. R. P. 229 193.**

Nach **Ö. P. Anm. 982/09** wird ein zum Lösen von Lack- und Ölfarben geeignetes Mittel hergestellt aus einer Lösung von Naphthalin in paraffinhaltiger Benzollösung unter Hinzufügung von Methylalkohol; schließlich gießt man noch langsam etwa 30% Benzin zu.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 210** besteht das zum Abbeizen alter Farb- und Firnisanstriche verwendete Mittel „Taxit“ aus 5 g Paraffin und je 50 ccm Aceton und Benzol.

Nach **Norw. P. 20 706/10** wird alter Lack oder Firnis entfernt mit einem Gemisch von Benzol, Alkohol, Wachs, Oxalsäure und Alkanawurzel.

Zur Entfernung von Ölfarben- und Lackanstrichen wird nach **D. R. P. 234 264** ein Gemenge von Trichloräthylen und Pentachloräthylen mit etwas Essigsäureanhydrid verwendet. Der Mischung setzt man verflüssigtes Paraffin hinzu, um eine Verbindung der Lösungsmittel zu verhüten. Nach den Zusatzpatenten kann man Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, Pentachloräthan durch das noch besser lösende Tetrachloräthan ersetzen, wobei sich wegen dessen langsamer Verdunstung in manchen Fällen auch die Verwendung des Paraffins erübrigt. Ferner kann man auch andere Halogensubstitutionsprodukte der aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffe, besonders jene der Benzolreihe, verwenden, und es liefern somit auch halogenisierte Amine, Phenole u. dgl. gut brauchbare, nicht entzündliche und nicht explodierende Lösungsmittel für die eingetrockneten Ölfarben- und Lackanstriche. **(D. R. P. 278 843 und 278 844.)**

Zur Entfernung des Lackes von Blechdosen verwendet man nach **Techn. Rundsch. 1911, 597** je nach der Herkunft des betreffenden Lackes entweder bloß Amylacetat oder ein Gemenge von 2 Tl. Wachs, 1 Tl. Amylacetat, 10 Tl. Kornbranntwein und 15 Tl. Tetrachlorkohlenstoff, wobei man zur Erhöhung der Wirkung etwas Essigsäureanhydrid und, um zu vermeiden, daß die Lösungsmittel zu schnell verdunsten, etwas Paraffin zusetzt, das eine schützende Haut auf der gequollenen Lackschicht bildet.

Als Lack- und Ölfarbenentfernungsmittel eignet sich auch das Tetrahydronaphthalin, in dem sich, wenn man das gleiche Gewicht Amylalkohol zusetzt, Linoxyn in jedem Verhältnisse löst. **(D. R. P. 320 152.)**

Nach **A. P. 1 406 183** eignet sich als Lösungsmittel für Druckfarben eine alkoholische Lösung von Kerosen.

Alte Anstriche entfernt man von Eisenflächen am besten mit 50—90proz. Carbolsäure, die die Farbe in eine leicht abwischbare, schmierige Masse überführt. **(K. Micksch, Papierfabr. 17, 73.)**

Nach **A. P. 1 049 495** verseift man zur Gewinnung einer neutralen Seife, die sich zum Auflösen von Mineralölen, Farben und Lacken eignet, ein Glycerid mit überschüssigem Alkali, versetzt den alkalischen Seifenleim nach dem Erkalten mit einem Mineralöllösungsmittel (Benzol, Tetrachlorkohlenstoff) und fügt schließlich außer einem Füllmittel (Kieselerde) so viel sulfoniertes Ricinusöl zu, daß der Alkaliüberschuß eben neutralisiert wird.

173. Lackentfernungsmittel mit alkalischer Wirkung.

Nach **A. P. 982 524** werden Farb- und Lackreste mittels einer Masse entfernt, die aus einem Alkaliphenolat, Alkohol, Benzol und Ammoniak besteht.

Nach **A. P. 919 143** besteht ein Lackentfernungsmittel aus einem Gemisch von Phenolen, denaturiertem Spiritus, Benzol und Paraffin.

Zur Entfernung alter Lackanstriche wird in **D. R. P. 30 366** empfohlen, ein Gemenge von 5 Tl. 36proz. Wasserglas, 1 Tl. wässerigem Ammoniak und 1 Tl. 40proz. Natronlauge zu verwenden.

Zur Entfernung alter Ölfarben- und Lackanstriche bedient man sich nach **H. Stockmeier** mit Erfolg einer Mischung aus 2 Tl. 10proz. Ammoniak und 1 Tl. Terpentinöl. **(Jahr.-Ber. f. Chem. Techn. 1892, 1060.)**

Zur Herstellung eines Öl- und Lackfarbenentfernungsmittels, das sich besonders dazu eignet, die Gärbottiche in Brauereien durch Auflösen des Biersteines und des Lackanstriches zu reinigen, ohne daß das Holz beschädigt wird, verseift man nach **D. R. P. 77 130** 30 kg Leinöl mit etwa 20 kg Ätzkalilauge unter Hinzufügung von 100 kg Paraffinöl und 50 kg Kalkhydrat. Die salbenartige Masse, die das Paraffinöl in feinster Verteilung enthält, wird schließlich noch mit einem Gemenge von 500 kg 40grädiger Ätznatronlauge, 25 kg Mehl, 200 kg Schlämmkreide und 200 kg Ätzkalilauge innig verrührt. In 15—20 Minuten soll sich jeder Lackanstrich durch Behandlung mit dieser Masse entfernen lassen.

Eine Lack- und Farbenbeize wird nach **D. R. P. 103 060** hergestellt durch Emulgierung von 20 kg Ätznatron, 100 l Wasser und 20 kg Mineralöl, worauf man 20 kg Sägespäne zugibt und das Ganze in einer Farbmühle gleichmäßig mischt.

Nach **Pharm. Ztg. 1910, 630** lassen sich alte Ölanstriche mühelos mit Natronwasserglas beseitigen.

Ein Farbenabbeizmittel, das Holz weniger schwärzt als ähnliche flüssige Präparate, erhält man nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 478** aus 100 kg Kalkbrei, 20 kg Schmierseife und 20 kg starker 20grädiger Kalilauge. Ein pulveriges Präparat, das erst vor dem Gebrauche mit Wasser angeteigt wird, wird hergestellt aus 100 kg Kalkhydrat und 20 kg Seifenpulver.

Nach **A. P. 1 007 531** erhält man eine Seife, die sich besonders zur Entfernung alter Ölfarbenanstriche eignet, aus einem Gemenge von 10 Tl. Erdwachs, 20 Tl. Harz und 100 Tl. einer 20proz. Ätznatronlösung, dem man nach völliger Lösung in der Siedehitze 100 Tl. rohes Erdöl beifügt.

Über ein Lackentfernungsmittel aus einer Seifenlösung, die durch Zusatz von Montanwachs die Fähigkeit erhalten hat große Mengen von Rohöl aufzunehmen, siehe **D. R. P. 247 417.**

Nach **D. R. P. 254 623** verwendet man als Lackentfernungsmittel eine Lösung von 10 Tl. Salicylsäure und 7,2 Tl. Kaliumbicarbonat in 10 Tl. Wasser. Man streicht die Lösung auf und soll nach einiger Zeit durch bloßes Abwaschen mit Wasser den Lack- oder Farbenanstrich entfernen können.

Zur Entfernung eines mit Bronzepulver versetzten getrockneten Goldbronzefirnisses von Beschlägen oder Griffen behandelt man die Gegenstände nach **Techn. Rundsch. 1910, 415** zuerst in heißer Natronlauge, spült mit Verwendung einer scharfen Bürste in heißem Wasser nach und taucht die Gegenstände kurze Zeit in ein Gemenge von 200 g Schwefel-, 40 g Salz- und 20 g Salpetersäure, wodurch das Grundmetall zwar angegriffen wird, was aber für die weitere Behandlung des Bronzierens, Färbens usw. von Vorteil ist.

Zur Entfernung des Lackes von Fahrradrahmen brennt man diese nach **Techn. Rundsch. 1912, 371** zunächst über gelindem Feuer ab, überbürstet die Stücke mit Sodalauge, spült und legt sie in 5proz. Schwefelsäure ein.

Auch ein Brei aus Pottasche und calcinierter Soda, gebranntem Kalk und Verdickungsmitteln eignet sich zur Entfernung alter Ölanstriche. **(D. R. P. 310 480.)**

Ein Beizpulver für Zwecke der Dekorationsmalerei wird nach **D. R. P. 106 723** erhalten aus in Wasser gequelltem Leim mit ungefähr 35% Wassergehalt und 150—180% des Rohleimgewichtes an calcinierter Soda. Das gewonnene Produkt ist hart, läßt sich leicht mahlen und erhält je nach dem gewünschten Zweck einen Zusatz von verschiedenen Mengen Seife. Nach einer Abänderung setzt man dem in Wasser gelösten und gekochten tierischen Leim statt der calcinierten Soda Alaun zu und bewirkt so die sofortige Erstarrung der Leimlösung und gleichzeitig die Bildung einer harten Leimmasse, die als Beizpulver dienen kann. **(D. R. P. 110 785.)**

Druckfarben.

174. Herstellung von firnishaltigen Druckfarben.

Deutschl. Druckerschwärze trocken ½ 1914 E.: 7091; A.: 11667 dz.
Deutschl. Rußdruckfarbe ½ 1914 E.: 962; A.: 15753 dz.
Deutschl. Buntdruckfarbe ½ 1914 E.: 475; A.: 3249 dz.

Valenta, E., Die Rohstoffe der graphischen Druckgewerbe. Halle a. S. 1908. — Andés, E., Die Fabrikation der Lacke und Firnisse. Wien und Leipzig 1901. — Valenta, E., Fette, Harze, Firnisse, Ruß usw. Halle a. S. 1908. — Andés, L. E., Öl- und Buchdruckfarben. Wien und Leipzig 1921.

Über die im Druckgewerbe verwendeten Ersatzfirnisse siehe **Cajar, Öl- u. Fettind. 1, 111,** u. **H. Wagner, Chem. Ztg. 1922, 421.**

Über verschiedene Einzelheiten aus der Praxis der Druckfarbenfabrikation, die Ursachen des Spritzens und des Abbiegens der Buchdruck- und Rotationsdruckfarben, ferner

über die Fabrikation der blei- und schwefelfreien Druckfarben für Lebensmittelpackungen und über die Herstellung der Doppeltonfarben siehe **O. Preißer, Farbenztg. 20, 1087** u. **1110.**

Die Bindemittel für Buchdruckfarben unterscheiden sich nur durch ihre Dünnflüssigkeit und durch ihr rascheres Trocknen von den Steindruckfarben, sonst enthalten sie dieselben Bestandteile, und man kann eine Steindruckfarbe demnach auch in eine Buchdruckfarbe überführen, wenn man jene mit dem Buchdruckerfirnis, den man zur Verdünnung zusetzt, die Reibmaschine passieren läßt. Evtl. fügt man auch noch zur Erhöhung der Trockenfähigkeit etwas Sikkativ zu. Die von den graphischen Gewerben für Schnellpressendruck (Zeitungsdruck) verwendeten Druck- und Farbmassen gehören, mit den zugehörigen Bindemitteln vereinigt, zu den Kompositionsfirnissen. Sie enthalten meist Harz, Mineral- und Harzöl oder dünnen Leinölfirnis und Seife und als Farbstoff billiges Lampenschwarz mit einem gewissen Zusatz eines blauen Farbstoffes. Als Druckfarben für Buchdruck u. dgl. werden meist bessere Sorten der Zeitungsdruckfarben verwendet. Der Gehalt an Harzöl und Harz beträgt $^1/_2$—$^2/_3$, die Farbstoffmenge 20—25% des Leinölgehaltes. Die Farbe ist gutes Lampenschwarz mit einem Zusatz von Preußischblau oder Anilinblau oder einem Gemisch beider. Zahlreiche weitere Angaben finden sich in der Originalarbeit, Referat in **Farbenztg. 1915, 1310** u. **1337.**

Die Verbesserung des Buchdruckfirnisses durch Zusatz von Harz oder Seife wurde schon in **Dingl. Journ. 108, 74** empfohlen.

Die in der Lithographie und im Buchdruck verwendeten Farbstoffe sind zum größten Teil lackartige Verbindungen von Teerfarbstoffen mit geeigneten Salzen und Substraten.

Die hauptsächlich verwendeten Farbstoffe sind folgende: Excelsior-Lackponceau JN; Lackponceau R, RR und GG; Ponceau FR, EC; Brillantcrocein M und B; Crocein AZ; Bordeaux BL; Formylviolett S 4 B; Reinblau; Wasserblau B; Cyanol extra; Lackblau CB; Säuregrün extra konz.; Lackgrün WB; Naphtholgrün B; Orange extra, ENL, RL; Indischgelb G, FF; Walkgelb O; Naphtholgelb S; Echtbraun D; Naphtholschwarz B, 3 B; Eosin GGF, BN; Bengalrosa extra N. oder die korrespondierenden Farbstoffe anderer Firmen. Zwei Vorschriften zur Herstellung von Lackfarben für Buchdruck und Lithographie lauten:

20 kg schwefelsaure Tonerde (1 : 25) mit 10 kg Soda calc. (1 : 20) mischen. 10 kg Farbstoff (1 : 50) zugeben und mit 25—30 kg Chlorbarium (1 : 20) fällen.

150 kg Tonerdepaste 10proz. mit 10 kg Farbstoff (1 : 50) anrühren und mit 10—16 kg Chlorbarium (1 : 20) fällen. S. a. **[148 ff.]**

Zur Herstellung wasserlöslicher Salze von Farbbasen, die sich zum Färben von Wachs, Paraffin, Siegellack und Buchdruckfirnis eignen, da sie keine freie Ölsäure enthalten und daher nicht unter Ränderbildung durchschlagen, bringt man eine wasserunlösliche Fettsäure, z. B. 100 Tl. Ölsäure (Natriumricinsulfoleat oder Natriumricinoleat) mit einer Farbbase, z. B. 30 Tl. Benzylviolettbase oder 10 Tl. Viktoriagrün oder 40 Tl. Rhodamin 6 G extra und einem Alkali oder einem alkalisch reagierenden Salz, z. B. 20 Tl. 40grädiger Natronlauge, im Wasserbade zur Reaktion. Zur Gewinnung geschönter Buchdruckfarben arbeitet man in Gegenwart von Buchdruckfirnis, vermischt also z. B. eine Lösung von 6 Tl. Benzylviolettbase in 20 Tl. Ölsäure mit 100 Tl. des Firnisses und verrührt weiter unter Erwärmen mit 4 Tl. Kalilauge vom spez. Gewicht 1,36. **(D. R. P. 172 465.)**

Über Bereitung und Aufbewahrung bunter Druckfarben siehe **Dingl. Journ. 216, 90.**

Zur Herstellung einer, je nach der Säuremenge sepiafarbigen bis schwarzen Buchdruckfarbe mischt man frischgefälltes, gewaschenes Eisenoxydhydrat mit gleichen Teilen Gerbsäure (Tannin) und Gallussäure oder auch nur mit Gerbsäurelösung, wäscht den Niederschlag, troknet ihn und verarbeitet ihn wie sonst den Ruß mit Leinölfirnis. **(Polyt. Notizbl. 1870, Nr. 11.)**

Zur Vervielfältigung von Autographien und Drucksachen arbeitet man mit einer Tinte, die aus einer Lösung von Firnis, Bichromat, Blutlaugensalz und einem Farbstoff besteht, ferner mit aus Paraffin und Kienruß erzeugten Farbstoffen, tränkt das Original mit angesäuertem, verdünntem Alkohol, schwärzt es mit fetter Druckfarbe ein und überträgt es auf den Stein. **(D. R. P. 17 515.)**

Zur Herstellung eines Druckfarbenfirnisses mengt man nach **D. R. P. 87 730** 16 Tl. Petroleum, 4 Tl. Glycerin, 4 Tl. Firnis, 1 Tl. Wasser und 1 Tl. Salmiakgeist (spez. Gewicht 0,96), läßt etwa 2 Stunden stehen, schüttelt durch und setzt der Flüssigkeit so lange mit Firnis angerührte Farbe zu, bis diese genügend flüssig ist. Für Goldfarben nimmt man den etwas anders bereiteten Ansatz von 10 Tl. Petroleum, 10 Tl. Glycerin, 4 Tl. Firnis, 1 Tl. Wasser und 1 Tl. Salmiakgeist.

Reinen Kopallack zur Herstellung von Farb-, Bronze- und Blattgoldunterdruckfarben oder hochglänzende Papiere erhält man in der Weise, daß man 12 Tl. bestes Kopalharz unter stetem Rühren mit 25—30 Tl. schwachem Leinöldruckfirnis verschmilzt, die Schmelze mit 5—8 Tl. rektifiziertem Terpentinöl verdünnt und die Masse vorsichtig bis zum Steigen erhitzt. Um die mit diesem Lack bereiteten Farben haltbar auf Papier zu befestigen, vermischt man für Papierfarben mit Golddruck 2 Tl., für Farbendruck 1 Tl. des Kopallackes, mit einer Mischung von 8 Tl. Mittelfirnis und 2—3 Tl. schwachem Firnis und fügt, um das Abheben, Annehmen und Trocknen zu befördern, noch etwas venezianischen Terpentin, flüssiges Sikkativ und Wachs zu. **(Papierztg. 39, 2285.)**

Zur Herstellung eines Firnisses, der als Bindemittel dient, um Blattmetall aufzudrucken, vermahlt man nach **D. R. P. 96 403** bei gewöhnlicher Temperatur Zinkweiß und Leinöl, setzt

Vergolderfirnis, gelbes Wachs, Asphalt und Terpentin hinzu, bringt die Mischung zum Kochen und brennt die Masse ab.

Eine feuchtbleibende lithographische Druckfarbe erhält man nach **D. R. P. 169 947** aus luftoxydiertem Firnis mit geringen Mengen von Glycerin, einem Balsam, weichem Harz oder natürlichem Terpentin und etwas Ammoniak. Man verwendet z. B. 200—360 Tl. Glycerin, 80 bis 200 Tl. Copaivabalsam, 80—200 Tl. schwachen und 20—100 Tl. mittelstarken Firnis nebst 1 bis 5 Tl. Ammoniak. Bei diesem Präparat wird die Ausscheidung des Glycerins vermieden.

Flachdruckfarben für Reproduktionszwecke erhalten nach **D. R. P. 170 983** vorteilhaft einen Zusatz, der aus 100—160 Tl. Dammarharz, 25—30 Tl. Petroleum, 290—430 Tl. Glycerin und 120—260 Tl. Leinölfirnis besteht. Die Paste ist längere Zeit haltbar, und kann, mit gewöhnlichen Druckfarben gemischt, auch für den Rotationsdruck Verwendung finden.

Als Verdünnungsmittel für käufliche Steindruckfarbe verwendet man nach **D. R. P. 185 749** ein Gemisch von je 5 Tl. Walrat, Venezianerseife, Stearin, gelbem Wachs, 1 Tl. Hirschtalg, 4 Tl. Leinöl und 17,5 Tl. Broncedruckfirnis.

Um ein rascheres Trocknen der Druckfarben zu bewirken, setzt man ihnen leicht erstarrende Stoffe zu. Man verschmilzt z. B. ein Gemenge von 15 Tl. Japanwachs, 15 Tl. Paraffin, 18 Tl. mittelstarkem Leinölfirnis, 5 Tl. Blattgoldfirnis, 30 Tl. Naturvaselin, 7 Tl. venezianischem Terpentin, 6 Tl. Ricinusöl zweiter Pressung und 4 Tl. weißer Schmierseife und rührt die erhitzte Masse bis zum beginnenden Erstarren, oder man setzt einer bekannten Druckfarbe, um ihr rasches Trocknen zu bewirken, 1—2% borsaures Mangan oder etwas helles, flüssiges Sikkativ zu. (**C. Reichelt**, Ref. in **Seifens.-Ztg. 1912, 1342.**)

Nach **F. P. 451 452** erhält man ein Trockenöl für Druck- und Lithographiefarben, das man der Druckfarbe in der Menge von 10—20% zusetzt, durch Verkneten von je 15 Tl. Sandarak und Olivenöl, je 12,5 Tl. weißem Wachs und Stearin, je 2,5 Tl. Marseillerseife und Olein und 40 Tl. Burgunderharz.

175. Firnisersatzhaltige Druckfarben.

Nach **Farbe und Lack 1912, 306** verwendet man an Stelle des Leinöles vorteilhaft gelbe, dünnflüssige Mineralöle, statt des Harzes Gummiharze und ähnliche Ersatzprodukte und verzichtet auf Kosten der Billigkeit der Produkte auf längere Haltbarkeit ihrer Lösungen. Man versuchte auch an Stelle des Harzes Peche und Teere zu verarbeiten, doch bleiben die so erhaltenen Buchdruckfirnisse natürlich nicht farblos und haben die unangenehme Nebeneigenschaft, durch das Papier durchzuschlagen. Als Trockenmittel kommen in neuerer Zeit die Schwermetallsalze der Perillasäure (aus dem Perillaöl, einem trocknenden japanischen Pflanzenöl) zur Verwendung, die zwar nach **Andés** und **Meister, Farbenztg. 1911, 2517** u. **2373** keine besseren Trockenresultate geben als ähnliche Metallinoleate, trotzdem aber durch ihren sparsamen Verbrauch und wegen anderer Vorzüge für diesen Zweck geeigneter sind als die Leinöltrockenmittel.

Zur Herstellung einer Druckfarbe verrührt man den Farbstoff nach **D. R. P. 109 825** mit einer Mischung von 10 g Glycerin, 20 g Copaivabalsam, je 2,5 g Terpentin, Sandelholzöl, Petroleum und Fichtenbalsam, 5 g Alkohol und 25 g Braunsteinpulver. Nach innigem Vermischen setzt man noch 16 g Chloroform und 16 g Äther und schließlich 31 g reines Ammoniak zu.

Nach **D. R. P. 252 052** erhält man Fettfarben für den graphischen Druck, die nicht durch das Papier schlagen und in Wasser unlöslich sind, durch Zusatz von Kolophonium zu Lösungen der Basen organischer Farbstoffe (z. B. Methylviolettbase) in Ölsäure ohne Verdünnungsmittel.

Vgl. auch die Herstellung von Buchdruckfarben mit einer Auflösung von etwa 40 Tl. Kolophonium und 25 Tl. Paraffinöl als Bindemittel nach **D. R. P. 16 227.**

Über Herstellung eines Bindemittels für Druckfarben aus einem in der Natur vorkommenden „trocknenden Mineralöle" (Grisée-Öl auf Java) siehe **D. R. P. 101 068.** Das gereinigte säurefreie Öl soll sich gegenüber dem Leinöl durch eine Reihe guter Eigenschaften, besonders bei Bereitung dieser Druckfarbenfirnisse, auszeichnen. Näheres im Original.

Zur Herstellung von fett- und öllöslichen Druckfarben bringt man geeignete Farbstoffe mit Mineralölsäuren oder deren Salzen zur Wechselwirkung. (**Norw. P. 30 786.**)

Gebrauchsfertige Doppeltondruckfarben, die sich für die verschiedenen Druckarten verwenden lassen, erhält man nach **D. R. P. 347 902** und **354 081** durch Mischen von 25 Tl. Farbbase, derselben Menge Montansäure und 950 Tl. Druckerschwärze in der Mischtrommel.

Nach **D. R. P. 339 106** verreibt man das nach **D. R. P. 287 309** aus Maschinenöl und flüssiger schwefliger Säure erhaltene firnisartige Abfallprodukt (s. a. **D. R. P. 216 459**: Erdölreinigung **[238]**) zur Gewinnung von Buch- und Zeitungsdruckfarben auf der Farbenreibmaschine mit Ruß.

Zur Herstellung einer Umdruckfarbe für lithographische Druckplatten löst man nach **D. R. P. 252 998** Teerfarbstoffe in Essigsäure oder Ammoniak und vermengt die Lösungen mit einer erkalteten Schmelze von Wachs, venezianischem Terpentin und Asphalt.

Nach **A. P. 1 406 837** setzt man Lithographenfarben ein Gemisch aus Calciumchlorid, Kaliumphosphat, Glycerin, Phenol und Gummi arabicum zu.

Nach **D. R. P. 265 902** erhält man eine besonders für den Buchdruck geeignete Druckfarbe in folgender Weise: Man versetzt eine Lösung von 125 g calcinierter Soda in 6 l Wasser mit 535 g Albumin und verrührt die Flüssigkeit mit 1,125 kg ricinusölsulfosaurem Natron und 500 g raffiniertem Harz oder Terpentinöl. Schließlich verreibt man die Masse mit 9 kg einer 30proz. Paste des Naphtholschwarz-Chlorbariumlackes in der Walzenmühle unter evtl. weiterem Zusatz

von ricinusölsulfosaurem Natron. Die besonders für das Tiefdruckverfahren geeigneten Druckfarben sind gut haltbar, zeigen keinen unangenehmen Geruch, trocknen gut, setzen nicht ab und sind vollkommen rakelfähig, lassen sich also von den erhabenen Stellen der Druckwalzen mit der Rakel leicht und vollkommen abziehen, so daß klare, auch im Detail feine Drucke entstehen.

Zur Herstellung von Tiefdruckfarben glüht man Kieselgur für sich oder gemischt mit Kohlenstoffverbindungen, die in der Hitze unter Kohle- bzw. Schwärzebildung zersetzt werden, unter Luftabschluß und reibt das erhaltene Produkt direkt, oder nach der Tönung mit Farbstoffen, die auf Kieselgur als Substrat Farblacke erzeugen, mit billigen beliebigen Bindemitteln ein. **(D. R. P. 288 879.)**

Zur Streckung von Druckfarben und zur Ersparnis von Leinöl, Terpentinöl und deren Ersatzmitteln verarbeitet man die üblichen Farben mit Wasser durch Vermittlung von Wollfett und stellt die durch die Streckung herabgesetzte Deckkraft durch Zusatz größerer Mengen Färbemittel wieder her. **(D. R. P. 295 489.)**

Zur Herstellung einer Druckerschwärze verkocht man nach **D. R. P. 16 905** 45 Tl. Anthracenöl, 5 Tl. Kupferchlorid, 40 Tl. Pech oder Asphalt, 12 Tl. Schmierseife, 5—8 Tl. Tran und 3—15 Tl. eines alkoholischen Teerfarbstoffes und leitet in die Masse, um ihr den unangenehmen Geruch zu nehmen, bei 100° Chlor- oder Salpetersäuregas ein.

Zur Herstellung von Firnissen für Kupfer-, Stein- und Buchdruckfarben destilliert man Fischöle im Vakuum und treibt, je nach dem Verwendungszweck, verschieden große Mengen über. Für leichten Kupferdruckfirnis destilliert man 10%, für zähen Firnis 45%, für Stein- und Zinkdruckfarben 30—40% des Tranes ab. Die so erhaltenen Drucke trocknen auch ohne Sikkativ und ohne Rücksicht auf die Papierart schnell und gleichmäßig ein. **(D. R. P. 302 544.)**

Die Druck- und Stempelfarben des **D. R. P. 349 924** bestehen aus einer mit 40 Tl. Ruß verriebenen Lösung von 80 Tl. Nigrosin in 800 Tl. Glycerin und 80 Tl. Cyclohexanol.

Als Bindemittel für Druck- und Stempelfarben eignen sich nach **Norw. P. 33 652** wässerige Lactatlösungen mit oder ohne Zusatz anderer Lösungsmittel.

Ein Verdünnungsmittel für lithographische Farbe, das das Abreißen der Zeichnung von der Stein- oder Zinkplatte verhindert, wird nach **D. R. P. 218 627** hergestellt aus 20 g Wachs, 20 g Vaselin, 35 g Auswaschtinktur, 20 g Carbolsäure, 20 g Kreosolseifenlösung, 35 g Schwefeläther, 70 g Carbolineum und 780 g Petroleum. Bei Verwendung dieser verdünnten Farbe kann man die Pressen bedeutend schneller laufen lassen.

Nach **D. R. P. 240 836** wird ein Tonschutzmittel für lithographischen Buntdruck, das beim Drucken von dünnem Chrompapier das Aufrupfen verhindert und die Zeichnung und die Farbentöne rein und unverändert erhält, hergestellt durch Lösen von 10 g Weinsteinsäure in einer Lösung von 150 g Kochsalz und 40 g Phosphorsäure in 1000 ccm Wasser. Schließlich setzt man 250 g trockenes Gummi arabicum zu und löst dieses in der Masse auf, worauf die Lösung gebrauchsfertig ist und den zu verwendeten lithographischen Buntdruckfarben beigesetzt wird.

Weitere Vorschriften zur Herstellung von Buchdruckfarben finden sich in dem Buche von **L. E. Andés**, „Öl- und Buchdruckfarben", S. 244; vgl. **Seifens.-Ztg. 1912, 416.** Siehe auch das Buch desselben Verfassers: „Die Harzprodukte 1904", S. 276.

176. Druckerschwärze. Besondere Vorkehrungen.

Die gewöhnliche Druckerschwärze für Zeitungsdruck wird nach **Andés, Seifens.-Ztg. 1912, 720,** hergestellt durch inniges Verreiben einer 80° warmen Schmelze von 40 Tl. Kolophonium und 25 Tl. Paraffinöl mit 15 Tl. feinstem Kienruß.

In **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1859, 541** findet sich eine Anzahl von Vorschriften zur Herstellung lithographischer Farbbindemittel. Masse I eignet sich zum direkten Zeichnen und Schreiben auf Stein, II dann, wenn der Stein geätzt werden soll und III zum Reliefätzen auf Metall:

	I	II	III
Guttapercha oder Kautschuk	1	2	3 Tl.
Stearin, Talg oder weißes Wachs	2	2	1 „
Lampenschwarz	3	3	4 „
Terpentinöl	7	7	7 „
Asphalt	0	1	1 „
Weißer Firnis	0	0	1 „

Im **Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1862, 425** gibt **H. Rösl** eine Vorschrift zur Herstellung einer billigen Buchdruckfarbe: Man mischt 9 Tl. Terpentinöl, 10 Tl. Schmierseife, 4 Tl. Olein und 4 oder mehr Teile Ruß auf der Farbplatte oder in der Farbenreibmaschine.

Eine Sepiafarbe zur Bereitung von Druckerschwärze erhält man nach **J. Kircher** und **E. Ebner, Ber. d. d. chem. Ges. 1870, 807,** durch Fällung der Lösung eines Eisenoxydsalzes mit Alkali- oder Erdalkalisalzen und Vermischen des Eisenoxydes mit Gallussäure. Fügt man noch Gerbsäure hinzu, so wird diese Farbe tiefschwarz. Beide Farbstoffe werden nach dem Trocknen mit Leinölfirnis verrieben.

Eine schwarze Buchdruckfarbe wird nach **D. R. P. 9566** und **11 930** erhalten durch Verkochen eines Gemenges von 40 Tl. Pech, 28 Tl. Teeröl, 10 Tl. Kupferchlorid, 8 Tl. Teerfarbstoff und 24 Tl. Harzöldestillationsrückstand.

Nach **D. R. P. 12 282** schmilzt man zur Herstellung von Druckerschwärze Steinkohlenteer mit 6—15% Kolophonium, vermischt mit 10% Paraffinöl und siebt. Dieser Firnis wird nach dem Abkühlen zur Verdeckung des Teergeruchs mit chlorabgebenden Substanzen gemischt, dann mit 20—25% rohem Glycerin, 12—18% Ruß und evtl. etwas Teerfarbstoff erwärmt und auf der Walzenmühle fein gemahlen. Das Zusatzpatent **D. R. P. 12 286** enthält eine Modifikation der Vorschrift; nach diesen Angaben behandelt man 100 kg Steinkohlenteer in der Wärme mit etwa 3 kg Schwefelsäure, rührt nach dem Erkalten 4 kg Soda zu, kocht auf, kühlt rasch ab, leitet Chlor ein und verkocht die Masse mit etwa 3 kg Schweinefett, 4—5 kg Glycerin oder statt dessen mit 8—10 kg Seife und filtriert. Verschiedene Zusätze, wie beispielsweise 2—5 kg Blauholzextrakt, Chromkali, Alaun, Weinstein oder auch Teerfarbstoffe, erhöhen die Schönheit der Schwärze und verändern die Nuance im gewünschten Sinne. Schließlich verreibt man noch 0,1—0,2 kg Ruß in die Masse und füllt sie in Fässer ab.

Zur Herstellung von Druckerschwärze aus Torf bringt man ihn nach **D. R. P. 270 336** in gereinigtem Zustande in ein Bad, das in 2,5 hl kochendem Wasser 5 kg Wasserglas vom spez. Gewicht 1,5 enthält. Man kocht nun, fügt 3—6% einer Kohle zu, die man durch trockene Destillation von Pflanzenstoffen erhält, preßt die Masse aus, verkocht sie bis zur breiartigen Konsistenz, versetzt nach etwa 1 Stunde, nachdem man den flüssigen Teil des Bades abgezogen hat, den gesiebten breiartigen Rückstand mit Lein- oder Harzöl oder einem Petroleumdestillat und erhält so einen billigen Druckerschwärzeersatz.

Zur Herstellung einer billigen Buchdruckfarbe verarbeitet man 4,5 Tl. venezianischen Terpentin, 5 Tl. flüssige (Kali-) Seife, 2 Tl. rektifiziertes (stearinsäurefreies) Olein, 3 Tl. Ruß mit einer Lösung von etwas Pariserblau in wässeriger Oxalsäurelösung. **(Dingl. Journ. 178, 167.)**

Zur Herstellung einer schwarzen Buchdruckfarbe, die nachträglich wieder von dem Papier entfernt werden kann, verwendet man nach **J. Kircher** und **E. Ebner, D. Ind.-Ztg. 1875, 206** ein Gemenge von Eisenoxyduloxyd mit gleichen Teilen Gerb- und Gallussäurelösung, worauf man den blau- oder reinschwarzen Niederschlag gut auswäscht, trocknet und zur Verwendung mit Leinölfirnis mischt. Das mit dieser Farbe bedruckte Papier wird zur Entfernung der Schwärze zunächst 24 Stunden mit einer 10 proz. Ätzkalilösung, dann 24 Stunden mit 10 proz. Salzsäure- oder Oxalsäurelösung behandelt, worauf man den Stoff fertig mahlt und als Zusatz für feinere Papiere verwendet.

In **D. R. P. 21 408** wird der Vorschlag gemacht, zur Herstellung von Druckerschwärze und Stempelfarbe statt Kienruß Mangansuperoxyd zu verwenden, um die bedruckten Papiere wieder zur Herstellung weißer Makulatur verwerten zu können.

Zur Herstellung bleichbarer Buchdruckschwärzen wird nach **D. R. P. 225 275** nicht Ruß verwendet wie in den gebräuchlichen Druckerschwärzen, die man deshalb aus dem zerfaserten Papier nicht wieder entfernen kann, sondern man stellt Lacke aus Schwefelfarbstoffen her, z. B. man fällt die Sulfitverbindung von Schwefelschwarz T Extra mit Chlorbarium auf Tonerdehydrat als Substrat aus und verwendet diese Farbe, mit der gleichen Gewichtsmenge Buchdruckerfirnis angerieben, als Schwärze. Die Farbe läßt sich durch Chlor entfernen.

Nach **D. R P. 17 462** lassen sich nachträglich vorgenommene Fälschungen in Druckarbeiten dann leicht erkennen, wenn man der aus Leinölfirnis und Ruß bestehenden Druckerschwärze Eisenverbindungen oder metallisches Eisen zusetzt. Man kann dann auch nach Entfernung der Schwärze das in das Papier eingedrungene Eisensalz leicht nachweisen.

Farben, Tinten, Anstriche ohne Firnisbindemittel.

Bronzelacke, ölfreie Künstlerfarben, Stempelfarben.

177. Vergoldung. — Mordant-, Reflex-, Atlasfarben.

Deutschl. Farben in Kästen, Tusche ½1914 E.: 84; A.: 850 dz.

Rentzsch, O., Das Gesamtgebiet der Vergolderei. Wien und Leipzig 1908.

Zur Erzeugung von Goldschichten kommen verschiedene Klassen von Goldfarben in Betracht, nämlich die echten Blattvergoldungen, Goldbronzierungen, imitierte Goldfärbungen und keramische Vergoldungen. Die erste und letzte Vergoldungsart kann nur mit echtem Gold ausgeführt werden und man unterscheidet dann Glanzgoldvergoldungen und Ölvergoldungen für keramische Zwecke, andererseits Anstrichvergoldung oder galvanische Vergoldung für die Behandlung von Metallen. Als Maler- und Tapetenfarbe dienen echtes Muschel- und unechtes Mussivgold, für Goldbronzierungen kommen nur goldähnliche Legierungen in Betracht und schließlich sind die imitierten Goldfärbungen nur lackartige Erzeugnisse, die auf Metall aufgetragen einigermaßen an Goldbronzierungen erinnern. **(Farbenztg. 17, 1942.)**

In **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 131** findet sich ein Aufsatz über die Ausführung der Ölvergoldung nebst Angabe alter und neuer Vorschriften zur Herstellung des öligen Bindemittels. Diese Ölvergoldung, das ist das Aufkleben von Goldblättern mit trocknenden Ölen als Klebmittel, hat gegenüber den üblichen Polimentverfahren den Vorteil viel größerer Haltbarkeit (unter günstigen Umständen sogar im Freien), wogegen wieder polimentvergoldete Gegenstände einen größeren Glanz zeigen und poliert werden können, da das elastische Bindemittel der Ölvergoldung eine Politur nicht gestattet. Man kocht am besten 300 g Leinöl und 20 g Bleiglätte 4—5 Stunden und verdünnt die abgekühlte dicke Masse bis zur Streichfähigkeit mit Terpentinöl, um sie nach mehrmonatlicher Lagerung zu verarbeiten. Doch ist es ebenso zweckmäßig, das im Handel befindliche billige und gleichmäßige Mixtion (Anlegeöl) zu verwenden. Ein solches Öl soll 12 Stunden nach dem Auftragen so trocken sein, daß das Metallblatt nicht mehr einsinkt, es soll aber trotzdem nach 1—2 Tagen noch Gold annehmen und festhalten. Diese Eigenschaften erhält das Öl durch langes Kochen und verschiedene Zusätze von Harz, Zwiebeln, Knoblauch usw. Da eine solche Ölvergoldung nicht polierbar ist, muß der Untergrund außerordentlich glatt und hart sein, und es ist wichtig, auch die Untergrundfarbe (am besten hellen Ocker mit etwas Zinkweiß) so zu wählen, daß sie dem Mixtion beigemengt, die aufgebrachte Goldschicht hebt und ihrem Ton mehr Wärme verleiht. Das wesentlichste ist der richtige Trockengrad des Bindemittels, ehe man zur Vergoldung schreitet und nur lange Übung und Erfahrung können zu guten Resultaten führen.

Von den Goldunterdruck- oder Mordantfarben, die man als Bronzen direkt auf den klebrigen Untergrund aufstäubt, unterscheiden sich die Reflexfarben dadurch, daß sie kein Metall enthalten. Im auffallenden Lichte zeigen z. B. die Eosine leuchtende Farbeffekte, auch gut krystallisierende, spritlösliche, basische Farbstoffe hinterlassen mit Harzlösungen verrieben beim Verdunsten des Lösungsmittels farbenprächtige, schillernde Überzüge. Als blaue Bronzefarbe dient z. B. Miloriblau oder Bronzeblau B der Höchster Farbwerke. Man setzt dieses Reflexblau häufig schwarzen Druckfarben zu, um ihre Tiefe zu erhöhen. Ein Bronzeblau erhält man auch aus Blauholzextrakt unter Nuancierung mit basischem Violett und Fällung mit Eisenvitriol oder Alaun oder mittels Rotholzextraktes. Als Bronzebraun R kommt auch ein öllöslicher derartiger Farbstoff in den Handel. **(H. Wagner, Farbenztg. 25, 18.)** — Vgl. **[156]**.

Zur Erzielung eigenartiger Farbwirkungen auf Materialien verschiedenster Art verwendet man Azofarbstoffe, die in schwerlöslicher Form Metallglanz zeigen, nach den üblichen Verfahren der Fixierung von Bronzen und Farblacken. Dabei kommt außer den Lichtbrechungserscheinungen der metallisch aussehenden Pulver auch noch das Färbevermögen der Farbstoffe in Betracht, so daß man besonders auf Tapeten mit gepreßten Mustern eigenartige Effekte erzielt. **(D. R. P. 180 680.)**

Zur Herstellung kupferhaltiger Pigmente in Substanz vermischt man geeignete Pigmentfarbstoffe, z. B. 138 Tl. des aus Paranitranilin und β-Naphthol hergestellten roten Farbstoffes in wässeriger Verteilung mit einer aus 130 Tl. Kupfervitriol hergestellten ammoniakalischen Kupferlösung, erhitzt kurze Zeit mit direktem Dampf bis der Farbumschlag nach Braun seinen Höhepunkt erreicht hat, scheidet dann den Farbstoff wie üblich ab, wäscht und trocknet ihn. Man kann auch lösliche kupferungsfähige Farbstoffe zuerst z. B. mit Calcium-, Barium- oder auch Kupfersalzen verlacken und dann kupfern, ebenso wie man auch statt des Kupfers Kobalt- und Nickelverbindungen verwenden kann. **(D. R. P. 287 149.)** Nach dem Zusatzpatent behandelt man Pigmentfarbstoffe oder geeignete organische Farblacke, die befähigt sind Kupfer aufzunehmen, mit neutralen Kupfersalzlösungen und solchen Mitteln, die die bei der Einwirkung der Kupfersalze entstehenden freien Säuren neutralisieren. Man behandelt z. B. den aus Diaminreinblau in bekannter Weise mit Metallsalzen (Barium, Calcium, Kupfersalz) erhaltenen Lack mit Kupfersalzlösungen und Neutralisationsmitteln und erzielt so in kürzester Zeit den quantitativen Verlauf der Farbstoffkupferung. **(D. R. P. 295 794.)**

Eine Kombination der Mordant- und Reflexfarben stellen die sog. Atlasfarben dar. Man erhält diese Überzüge durch Aufbringen einer Mischung von Silberbronze-Metallpulver mit anderen Farbstoffen, die in ihrem Eigenton erscheinen und doch das Durchscheinen des Metallpulvers nicht verhindern. Als Bindemittel für Anstriche verwendet man Kopallackfirnis, für Druckfarben besten Ölfirnis mit reichlichem Sikkativzusatz und Harzen, Lacken, Terpentin dar. Wachs. **(H. Wagner, Farbenztg. 25, 18.)**

178. Bronzelack- und Malerfarben-Bindemittel.

Flüssige Bronzen für Malzwecke, die mit der Feder oder dem Pinsel leicht auftragbar sind, werden nach **Techn. Mitt. f. Mal. 28, 120** am besten mit einer Lösung von 5—6 g echtem Gummi arabicum in 45—50 ccm destilliertem Wasser als Bindemittel hergestellt. Die Lösung wird mit so viel feinster Bronze verrieben, daß bei einer Probe eine gleichmäßige Deckung der Striche erzielt wird. Sehr anzuempfehlen ist es, der Bronzesuspension etwas Ochsengalle beizugeben, weil dann die Farbe auch auf sonst wenig aufnahmefähigen Malpapieren oder Kartons haftet. Nach dem Eintrocknen läßt sich eine so hergestellte Bronze mit etwas warmem Wasser leicht wieder in malfähige Form bringen. Die Feder ist beim Zeichnen schräg zu halten, da die Bronzefarbe ihrer Schwere wegen zum Ausfließen neigt.

Als Bindemittel für Malerfarben eignet sich nach **Norw. P. 30 920** eine evtl. mit Leinöl vermischte Lösung tangsaurer Salze.

Als wässeriges Bindemittel für Bronzepulver eignet sich nach **Hillig,** Technische Anstriche, Hannover 1908, 203, eine verdünnte Faßseife oder ein gequirltes Gemenge von 150 g Terpentinseife, 1 l warmem Wasser und dem Eiweiß von 14 Eiern.

Zur Herstellung flüssiger Bronze verreibt man nach **D. R. P. 69 356** 25 Tl. Bronzepulver mit einer Lösung von 10 Tl. Pyroxylin in 90 Tl. Acetessigester oder einem anderen Lösungsmittel für Schießbaumwolle.

Nach **D. R. P. 285 381** suspendiert man zur Erzeugung von Metall- oder Farbenmustern auf Geweben, Papier, Holz, Glas, Metall usw. Goldbronze in einer 5 proz. Lösung von Acetylcellulose und rührt feingesiebtes Eisenpulver hinzu. Man gießt dann die leichtbewegliche Flüssigkeit blasenfrei auf eine ebene Unterlage und setzt sie vor dem Erstarren der Einwirkung eines Magneten aus. Die sich bildenden Figuren bleiben nach dem Erstarren in festhaftender Form erhalten.

Metallischglänzende, lackartige Überzüge werden nach **D. R. P. 217 852** hergestellt durch Mischen von Metallpulvern mit alkoholischen Lösungen von Cellulosenitraten, die gar nicht oder erst nach längerer Zeit koagulieren und gleichmäßig glänzend eintrocknen. Solche Nitrate erhält man unter Einhaltung gewisser Bedingungen beim Nitrieren der Cellulose.

Zur Herstellung flüssiger Bronze schmilzt man nach **D. R. P. 52 973** Dammarharz unter Zusatz von etwa $^1/_3$ seines Gewichtes an wasserfreier Pottasche oder Soda, erhält die Masse 3 Tage in geschmolzenem Zustande, läßt erkalten, pulvert die Harzmasse und setzt sie, in dünner Schicht ausgebreitet, während mehrerer Monate einer Temperatur von 50° aus. Dann löst man das Harz in einem unter 150° siedenden Petroleumdestillat (Benzin), in das man vorher trockenes Ammoniakgas eingeleitet hat, um jede evtl. vorhandene oder sich bildende Säure zu binden. In diesen Lack wird das feine Metallpulver eingerührt und bleibt in ihm auch bei jahrelanger Aufbewahrung suspendiert, ohne den ursprünglichen Metallglanz zu verlieren.

Nach **D. R. P. 99 228** verwendet man als Bindemittel für 1000 Tl. Bronzepulver, 100 Tl. Neapelgelb und 100 Tl. Terra di Sienna, 300 Tl. Nußöl, 300 Tl. Kokosnußöl und 200 Tl. trockenen Knoblauch. Die Masse wird in der Wärme verrieben.

Ein einfaches Verfahren der Herstellung einer flüssigen Bronze besteht nach einer Notiz in **Edelmet.-Ind. 1912, 545** darin, daß man das Bronzepulver mit einer Lösung von 1 Tl. Guttapercha in 3 Tl. Benzol und 1 Tl. Chloroform innig verreibt.

Siehe auch die Vorschrift über die Herstellung von Bronzetinktur aus 55 Tl. Bronzepulver, 25 Tl. einer Lösung von 25 g Borax und 150 g Schellack in 1000 g destilliertem Wasser und 10 Tl. 90 proz. Weingeist in **Seifens.-Ztg. 1912, 142.**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 168** erhält man eine Bronzetinktur durch Zusatz von Bronzepulver zu einem hellen Spirituslack, den man durch Lösen gleicher Teile Schellack, Sandarak und Mastix in der 8 fachen Menge 90—95 proz. Spiritus herstellt. Man kann diesen Lack auch zum Befestigen von Blattgold auf einer Unterlage oder zum Vergolden von Celluloidwaren verwenden.

Es sei hervorgehoben, daß Bronzefarben von Kolophonium stets angegriffen werden, da die Harzsäure das Metall auflöst, man muß demnach für metallische Bronzefarben als Anreibemittel die säurefreien Abkömmlinge der Harze, z. B. ihre Ester, verwenden, wenn man nicht von vornherein von Bronzesurrogaten, besonders von den wolframsauren Salzen, ausgeht, die allerdings die Deckkraft der Metallbronzen nicht erreichen. Man entsäuert die Lacke für diese Zwecke am einfachsten mit Kalkpulver oder ähnlichen Neutralisationsmitteln, klärt den Lack durch Absitzenlassen und verdünnt ihn statt mit Terpentinöl, das die Bronzepulver grün färbt, mit Benzin. **(Farbe und Lack 1912, 214.)**

Eine Suspension von Bronzepulver in der Lösung von Cumaronharz in Benzin, Benzol oder Chloräthylen färbt sich auch beim längeren Stehen an der Luft nicht grün und auch die eingetrocknete Bronzeschicht ist gegen alkalische oder alkoholische Lösung beständig. **(D. R. P. 331 152.)**

Zur Entsäuerung des zur Herstellung von Bronzelacken dienenden Dammarharzes löst man nach **Techn. Rundsch. 1909, 242** 100 g grobgepulvertes Dammarharz und 25 g Elemiharz in 1 kg Benzin, fügt 100 g gepulverte Ammoniaksoda hinzu und schüttelt die in einer starkwandigen Glasflasche befindliche Lösung während 14 Tagen täglich einmal durch. Dann gießt man die klare Lösung ab und versetzt 100 Tl. mit 10—20 Tl. Bronzepulver. Zur Entsäuerung kann man für eine Lösung von 250 g Dammarharz in 1 kg Benzin auch 250 g einer 10 proz. wässerigen Ätznatronlösung verwenden, worauf man nach 10 Minuten kräftigen Schüttelns die obere Benzinharzschicht abgießt und den Vorgang zur völligen Entsäuerung evtl. wiederholt.

Nach **D. R. P. 266 073** grundiert man einen Gegenstand, um ihn zu bronzieren, zunächst mit einem Gemenge von 2 Tl. geschlemmter Kreide, Kalk, Stärke oder Dextrin und einer Lösung von 1 Tl. Paragummi in 50 Tl. Naphtha und läßt trocknen. Man streicht dann abermals eine Lösung von 1 Tl. Paragummi in 5—600 Tl. Naphtha auf, läßt diesen Anstrich so weit eintrocknen, bis er klebrig ist, und streut das Metallpulver auf. Dieselbe Gummilösung wird schließlich evtl. noch als Deckschicht aufgebracht.

Zum Färben von Bronzelacken kommen spritlösliche Teerfarbstoffe in Betracht, und zwar kann die geeignete Auswahl aus den in [378] u. [412] angeführten Marken getroffen werden. Der Farbstoff wird in Alkohol gelöst, dem man evtl. etwas Spritlack zusetzen kann, und die Lösung wird dann einfach der Bronzemasse unter guter Verteilung zugesetzt.

179. Fischschuppenessenz.

Zur Herstellung einer Silbertinktur aus Fischschuppen gießt man nach **D. R. P. 222 248** das Ammoniakwasser aus der käuflichen sog. Perlenessenz von den abgesetzten Weißfischschuppen ab, verdrängt die Hauptmenge des Wassers mit einer flüchtigen, mit Wasser mischbaren Flüssigkeit und fügt eine flüchtige, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit hinzu, die einen höheren Siedepunkt als dieses hat, z. B. Amylacetat. Man erhitzt nun auf 100°, so daß das Wasser verdunstet, ohne daß die Fischschuppen zusammenbacken, vermischt den Rückstand direkt mit einem Celluloselack und erhält so in Wasser unveränderliche, perlmutterartige Überzüge. Vgl. **Ö. P. Anm. 2566/09.**

Nach **D. R. P. 215 672** werden die Schuppen der Weißfische zur Herstellung einer Silbertinktur mit wasserverdrängenden und mit Lacken mischbaren Flüssigkeiten behandelt, um sie vom Wasser zu befreien, dann wird das Produkt, ohne vorherige Trocknung, mit einem elastischen Lack (Zapon- oder Celluloidlack) angerieben. Nach **D. R. P. 233 648** wird das überschüssige Wasser aus der Fischschuppenessenz durch Zusatz wasseranziehender Mittel (Chlorcalcium oder Kalk) oder durch Zusatz kolloidaler Stoffe beseitigt, die, wie z. B. Agar-Agar, durch Aufnahme von Wasser aufquellen und dadurch das überschüssige Wasser binden. Bisher erhielt man die sog. Silbertinktur durch Ablösen der Fischschuppensubstanz in Wasser, vermischte diese sog. Perlenessenz mit Gelatine und trug sie in warmem Zustande auf. Die durch Aufspritzen überhaupt nicht und durch Auftragen mit dem Pinsel nur schwer erhaltbare Überzugschicht war für biegsame Materialien nicht verwendbar, da sie infolge des Gelatinegehaltes nach dem Trocknen leicht absprang.

Zur Herstellung eines künstlichen Perlmutterüberzuges mischt man nach **F. P. 420 885** die Schuppen der Perlenessenz mit Flüssigkeiten, die auch Cellulose zu lösen vermögen. Man überzieht die Gegenstände mit der viscosen Lösung und entfernt die die Cellulose löslich machenden Körper.

Die Herstellung der Fischschuppenessenz beschreibt ferner **O. Berger** in **Techn. Rundsch. 1906, 48.**

Zur Bereitung einer Fischschuppentinktur in Form von dünnen Blättchen, die in einem Lösungsmittel suspendiert, direkt zum Auftragen auf Gegenstände dienen kann, mischt man die Schuppen mit einer Celluloselösung und läßt die in dünner Schicht ausgegossene Mischung zu Häutchen oder Blättchen erstarren, die man dann nach dem Trocknen mahlt. Vor dem Gebrauch wird das Präparat dann in einem Lösungsmittel für den betreffenden Celluloseester gelöst. **(D. R. P. 322 647.)**

180. Weingeist-, Aquarell-, Gouachefarben. Bakterienfarben.

Die Bereitung und Anwendung von Weingeist-Tuschefarben, das sind Farben, die in der Mitte stehen zwischen den Aquarell- und Ölfarben und zum Unterschied von jenen mit 90proz. Spiritus statt mit Wasser angerieben werden, beschreibt **C. Friedlein** in **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1869, 156.** Verwendet werden zur Herstellung dieser Farben die gewöhnlichen Mineral- oder Lackfarben, denen man als Bindemittel eine Lösung von Leinöl, Kopal, Cajeputöl, Mastix, Sandarak und venezianischem Terpentin in Alkohol beigibt. Sie dienen in erster Linie zur Ausführung des von dem Patentinhaber aufgefundenen Verfahrens der „Cerachromie", das ist ein Kolorierungsverfahren für Photographien, Holzschnitte, Stahl- oder Kupferstiche, die auf dünnem Papier abgezogen sein müssen. Man legt die Blätter auf eine 60° warme Platte, tränkt sie mit einer Mischung von 1 Tl. Wachs, 6 Tl. Walrat und $^1/_2$ Tl. venezianischem Terpentin und bemalt sie in diesem transparent gemachten Zustande auf der Rückseite mit den Weingeisttuschefarben. Diese Farben sind aber außerdem, da sie auf einer mit arabischem Gummi bestrichenen Malunterlage festhaften auch zur Herstellung von Bildern in gewöhnlicher Maltechnik verwendbar.

Zur Herstellung von Harzfarben, die sich ähnlich wie feste Aquarellfarben unter Benutzung von Wasser, mittels flüchtiger Harzlösungsmittel verarbeiten lassen, stets geschmeidig und gebrauchsfähig bleiben und doch rasch erhärten und auftrocknen, verarbeitet man Pigmente und Elemiharz ohne irgendein verflüssigendes Lösungs- oder Bindemittel zu einer homogenen Masse. **(D. R. P. 170 646.)**

In **D. R. P. 68 426** wird empfohlen, statt der sonst verwandten Ochsengalle bei der Herstellung von Aquarellfarben Taurocholsäure zuzusetzen. Man verreibt in der Walzenmühle die Farbe mit dicker Gummiarabicumlösung und einer wässerigen, etwa 5proz. Lösung genannter Säure für sich oder gemischt mit Taurin; für Tubenfarben wird auch noch Glycerin hinzugesetzt, während trockene Farben durch direktes Eindampfen des Breies erhalten werden.

Um mit Wasserfarben ähnliche Wirkungen zu erzielen wie mit den Mitteln der Ölmalerei, benützt man nach **D. R. P. 71 444** abwechselnd ein wässeriges, aus Gemischen von gelösten oder emulgierten eiweiß-, fett- und seifenartigen Stoffen bestehendes Malmittel (Aquolin) und ein in Wasser unlösliches Befestigungsmittel, das aus Lösungen von Wachs und Harz in ätherischen Ölen und Kohlenwasserstoffen besteht.

Zur Herstellung eines Bindemittels für Wasserfarben verkocht man nach **D. R. P. 78 798** 60 Tl. Wasser, 65 Tl. Gummi arabicum, 40 Tl. Leinöl, 20 Tl. Glycerin, 1,5 Tl. Wachs, 3 Tl. Talg und 3 Tl. grüne Seife zu einer dünnflüssigen Masse und läßt erkalten. Die mit diesem

Bindemittel hergestellten Farben sollen längere Zeit haltbar sein als die gewöhnlichen Eitemperafarben und die Vorteile der Wasserfarben mit jenen der Ölfarben, was maltechnische Verwendung, Leuchtkraft und Tiefe betrifft, vereinigen.

Nach **E. P. 178 179** erhält man Farbentabletten aus dem Farbstoff, Dextrin als Bindemittel und Glaubersalz, das sein Krystallwasser unter Druck abgibt, wenn man das Gemisch unter sehr hohen Drucken preßt und die Tabletten sodann trocknet.

Zur Erhöhung der Löslichkeit von Dextrin vermischt man nach **D. R. P. 113 686** 800 g Dextrin und 200 g salpetersauren Kalk und erhält so mit 1 l Wasser einen nicht sauer reagierenden, besonders zur Herstellung von Wasserfarben geeigneten Klebstoff.

Zur Herstellung von Wasserfarben vermischt man die Farbstoffe nach **D. R. P. 183 596** mit Eiweißstoffen, z. B. protalbinsauren oder lysalbinsauren Salzen. Es würden sich zu demselben Zwecke vielleicht auch die Eiweißspaltungsprodukte von Art der Protalbin- und Lysalbinsäure selbst eignen, die man nach **D. R. P. 330 133** auch Farbflotten zusetzt, um das gleichmäßige Aufziehen und Durchfärben der Farbstoffe zu bewirken.

Um bei der Herstellung von Aquarellfarben das lästige Ausscheiden von Pigmenten während des Verdünnens mit Wasser zu vermeiden, werden den gebräuchlichen Bindemitteln, wie z. B. Gummi und Dextrin, nach **D. R. P. 238 453** Mischungen von sulfuriertem Mineralöl oder Türkischrotöl mit Tetrachlorkohlenstoff zugesetzt. Die erwähnte Emulsion wird dem dicken Farbenbrei während der Herstellung in der Menge von höchstens 5% beigegeben.

Über Lasurfarben siehe **Farbe und Lack 1913, 75.**

Zum Übermalen technischer Zeichnungen eignen sich nach **J. May, Werkstattechn. 1909,** Referat in **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1910, 136** nicht alle Wasserfarben, da sie häufig die Tuschestriche mehr oder weniger verdecken. Zur Übermalung dürfen daher nur Lasurfarben verwendet werden, die völlig durchsichtig sind, während die halbdeckenden Farben nur in stark verdünntem Zustande, die völlig deckenden jedoch überhaupt nicht zur Verwendung gelangen dürfen. Als Lasurfarben kommen z. B. in Betracht für Blau: Saphirlack, Türkischblau; für Rot: Drachenblut, Japanrot; für Gelb: Gummigutt, Anilingelb; für Grün: Indigo- und Krapplackgrün; für Braun: Terra di Siena und Krapplackbraun. Als halblasierende Farben gelten für Rot: Chinesisches Rot und Satinober; für Blau: Berlinerblau und Ultramarin; für Gelb: Indisch- und Schüttgelb; für Grün: Grünerde und Ultramaringrün; für Braun: Sepia und Kastanienbraun usw. (Zahlreiche weitere Beispiele finden sich im Original.)

Um Schulaquarellfarben auf einer emaillierten Blechtafel zu befestigen, verwendet man einen Kitt, bestehend aus 2 Tl. Roggenmehl, 1 Tl. Terpentin und etwas Carbolsäure in 6 Tl. Wasser. **(Seifens.-Ztg. 1911, 1396.)**

Zur Ausführung von Malereien mit zinkweißempfindlichen bunten Farben verreibt man z. B. Calciumwolframat mit Pflanzengummi, unter Zusatz von Glycerin oder Dichlorhydrin, und verwendet die erhaltene Emulsion in der Aquarellmalerei zusammen mit Farblacken der Thioindigorot- oder Indanthrenreihe usw., die gegen Zinkweiß empfindlich sind. **(D. R. P. 260 790.)** Nach Zusatz **D. R. P. 265 023** kann man an Stelle der wolframsauren Salze zur Ausführung von Malereien mit zinkweißempfindlichen bunten Farben auch die unlöslichen Salze der Molybdänsäure, der Phosphorsäure und der komplexen Säuren dieser Komponenten verwenden.

Gouachefarben sind ähnlich wie die Aquarellfarben mit Gummi arabicum als Bindemittel unter Zusatz von Glycerin, Honig, Mastix oder Wachs angerieben und unterscheiden sich von den Wasserfarben nur dadurch, daß man sie nicht lasierend, sondern deckend verarbeitet, so daß man zu ihrer Bereitung entsprechend auch Körperfarben von großer Deckkraft verwenden muß.

Um die bisher mit Alkohol angesetzten Bakterienfarbstoffe in feste Form zu bringen, so daß man zur Gewinnung der Farbstofflösung das Präparat nur im Wasser zu lösen braucht, um sofort die vorschriftsmäßige Lösung zu erhalten, verarbeitet man den Farbstoff oder das gebräuchliche Gemenge zusammen mit Zucker, vermischt also z. B. 1 Tl. Fuchsin mit 5 Tl. Carbolsäure, statt sie in 10 Tl. Sprit und 90 Tl. Wasser zu lösen, mit 15 Tl. Milch- oder Puderzucker und preßt das Pulver z. B. in 2 g schwere Tabletten, die vor der Verwendung mit 10 ccm Wasser aufgekocht werden. **(D. R. P. 282 755.)**

181. Temperafarben.

Unter Tempera versteht man besonders präparierte, gemischte Farbenbindemittel (Emulsionen), die je nach ihrer Zugehörigkeit zu verschiedenen Körperklassen dem Produkte den Namen geben: Ei-, Gummi-, Leim-, Casein-, Kleistertempera usw. Die mit diesen Bindemitteln verriebenen Farben, die früher ausschließlich zur Ausführung dekorativer Malereien dienten, sind nach dem Trocknen in Wasser unlöslich und zeigen ein besonders eigenartig feines Aussehen, so daß ihre neuerdings vielfache Verwendung auch in der Ölmalerei berechtigt erscheint. Zur einfachen Herstellung einer Öl-Eitempera verrührt man ein ganzes Ei mit einer halben Eischale voll Leinölfirnis, siebt durch, und setzt zur Konservierung etwa 2% Salicylsäure zu, oder man verrührt besonders zur Herstellung von Farben für die Gewebemalerei 2 Eier in 1 l Milch oder Casein mit Milch usw. und mischt die erhaltenen Emulsionen mit der nötigen Menge Leinölfirnis. Weitere Vorschriften zur Herstellung von Temperafarben finden sich in dem Buche von **E. Friedlein,** „Tempera und Temperatechnik“.

Die fabrikmäßig hergestellten Temperafarben enthalten, wie beispielsweise die „Syntonosfarben", noch Gummi arabicum oder, wie die „Pereira-Temperafarben", neben diesem auch noch Leim und Harzlösungen.

Nach einer älteren Vorschrift zur Herstellung von Temperafarben (**K. Kriegbaum, Polyt. Zentr.-Bl. 1870, 1641**) verfährt man wie folgt: Man mischt 2 Tl. Eigelb mit 1 Tl. altem, möglichst dickem Leinölfirnis mittels eines mit Seifenlösung getränkten Pinsels, fügt dann, unter stetem Umrühren und Quirlen, allmählich 4 Tl. Essig, $^1/_4$ Tl. guten Honig und stets noch Seifenschaum hinzu und füllt die Emulsion, wenn keine Ölabscheidung mehr stattfindet und die gelbe dicke Flüssigkeit auch mit Wasser keine Bestandteile mehr abscheidet, in eine Flasche, in der das Bindemittel, ohne sich zu entmischen, jahrelang aufbewahrbar ist. Ein Zusatz von etwas Ammoniak dient zur Konservierung. Die Malunterlage: Papier, Leinwand, Holz usw. muß vorher mit einer Mischung von Leinöl und Terpentinöl grundiert werden.

Nach **Hillig**, Technische Antriche, Hannover **1908**, Seite **50**, wird die Emulsionierung der Temperafarben z. B. aus Eidotter, Essig und Leinöl wesentlich erleichtert, wenn man der Masse vor dem Schlagen oder Rühren etwas weiße Kernseife zusetzt.

Über Temperamalerei siehe auch die Ausführungen von **Dörner in Techn. Mitt. f. Mal. 28, 181 u. 189.** Außer der Herstellung der Eitempera beschreibt der Verfasser die Herstellung der Caseintempera, die Gewinnung der Emulsionen unter Verwendung von Gummi arabicum, ferner die Mengenverhältnisse zwischen Farbstoff und Emulsionsbindemittel, die Bedeutung des Malgrundes und schließlich das Firnissen der Temperabilder. Es sei erwähnt, daß die Mengen des der Farbe zuzugebenden Bindemittels in weiten Grenzen schwanken; während man beispielsweise für je 1 kg Weiß oder Neapelgelb nur 310 bzw. 360 g Bindemittel braucht, ist es nötig 1 kg Chromoxydgrün mit 2500, ebensoviel Grünerde oder Kobaltblau mit 2000 g der Emulsion zu verreiben. Als Malgrund empfiehlt **Dörner** das Gemenge einer Lösung von 80 Tl. Leim und 10 Tl. Alaun mit einem Gemisch von 1 Tl. Gips, 1 Tl. Zinkweiß und $^1/_2$ Tl. Leim ohne jeden weiteren Zusatz.

In **D. R. P. 54 511** ist ein Malverfahren für Tempera- und Majolikamalerei angegeben. Die Farben werden mit einer Mischung aus Glycerin und Honig angerieben und mit einem Malmittel aufgetragen, das aus einer mit Essigsäure versetzten wässerigen Lösung von Hausenblase oder Leim besteht. Nach dem Eintrocknen kann direkt lackiert werden.

Zur Herstellung eines Bindemittels für Künstlerfarben verrührt man nach **D. R. P. 187 211** gleiche Gewichtsteile frisches Eigelb und trocknendes Öl bei etwa 50°, bis das Eigelb annähernd die Hälfte seines Gewichtes an Wasser verloren hat. Das Bindemittel vereinigt die guten Eigenschaften der ölarmen Eitempera mit denen des reinen Öles, hat aber den Vorzug, sich in der Tube besser zu konservieren und führt zu Farbanstrichen, die sich beim Firnissen nicht verändern. (**D. R. P. 187 211.**)

Mit Leim und anderen Bindemitteln hergestellte streichfertige Temperafarben trocknen um so dunkler auf, je mehr mit Öl vermischtes Bindemittel ihnen zugesetzt ist. In **Z. f. Kolloide 17, 65** beschreibt **W. Ostwald** die Herstellung einer Mohnöl-Leimtempera für matte, bei gewöhnlicher Temperatur verwendbare Farbaufstriche auf Papier. Das Mohnöl muß durch Zusatz von etwas Manganborat und langes Stehen im Sonnenlicht in locker verschlossener Flasche ziemlich weitgehend oxydiert sein. Man setzt ihm einige Tropfen Kalilauge zu, die die vorhandenen freien Fettsäuren in Seife überführt, worauf dem Öl konzentrierte Leimlösung beigemischt wird. Nach kurzem Umrühren bildet sich eine stabile Emulsion. Um das Erstarren des Leimes zu vermeiden, wird Chloralhydrat zugesetzt.

Zur Herstellung pastöser Temperafarben in Tuben oder Büchsen vermahlt man z. B. 1 kg Zinkweiß, 100 g Gelatinelösung 10proz. und 70 g Fibrin in einer Kugelmühle, fügt 30 g 40proz. Formaldehyd zu und füllt die Paste sofort ein oder bewahrt sie in verschlossenen Gefäßen auf. Bei vollkommenem Luftabschluß ändert sich die Streichfähigkeit der Farbe nicht, und erst beim Trocknen tritt Härtung ein, da das Bindemittel unlöslich wird; die Farbe wird dadurch widerstandsfähig gegen Luft und Feuchtigkeit. (**D. R. P. 281 504.**)

Die Beschreibung der Malweise des Greco und ihre Nachahmung findet sich in **Techn. Mitt. f. Mal. 28, 118 (Börner).**

182. Stempel- (Kissen-), Signier-, Telegraphenapparatfarben.

Die Herstellung von Tusch- und Stempelfarben beschreibt **A. Langer in Chem.-Ztg. 1920, 951.**

Eine gute Stempelfarbe für Kautschukstempel soll aus zwei Hauptbestandteilen zusammengesetzt sein, von denen der eine in das Papier eindringt und der zweite das Austrocknen der Farbe verhindert. Darum müssen die Mengen dieser Hauptbestandteile, Alkohol und Glycerin, im richtigen dem Verwendungszweck für jedes Papier, Gewebe oder sonstiges Material angepaßten Verhältnisse stehen. (**Andés, Farbenztg. 17, 1271.**) Vgl. das Buch von **C. Schnell-Koch**, Die Herstellung der Kautschukstempel usw. Wien und Leipzig 1910.

Als Stempelkissenfarben eignen sich die Teerfarbstoffe Nr. 1—10, 14, 16, 18 und 20 der in [187] angegebenen Tintenfarben. Man löst zur Bereitung einer Farblösung 10—15 g Farbstoff in 60 g Glycerin und 35 ccm Wasser, worin zuvor 25 g Gummi arabicum gelöst wurden.

Über die Herstellung von Stempelfarben aus Farbhölzern siehe **D. R. P. 83 547.** Man dialysiert zu dem Zweck glycerinhaltige Farbstoffauszüge, behandelt die Lösungen mit einem Luft- oder Kohlensäurestrom und schlägt die Farbstoffe auf Metallsalzen nieder.

Das **Glykol** eignet sich als dem Glycerin an Hygroskopizität wesentlich überlegenes Produkt, besonders zur Herstellung ständig feuchtbleibender Druck- und Stempelfarben. (**D. R. P. 309 911.**)

Zahlreiche andere Vorschriften zur Herstellung von Stempelfarben für Papier und Gewebe finden sich in der eingehenden Arbeit von **Andés** in **Farbenztg. 1912, 1271.** Eine Stempelfarbe für Papier besteht z. B. aus einer Lösung von 15 Tl. Methylalkohol, 3 Tl. Marineblau und 10 Tl. konzentriertem Glycerin, der man für Gewebe noch etwa 2 Tl. Essigsäure zusetzt. Eine Stempelfarbe für Gewebe bei unausgesetzter Stempelung wird erhalten aus $2^1/_2$ Tl. arabischem Gummi, 5 Tl. Wasser, 5 Tl. mit $2^1/_2$ Tl. Wasser versetztem Methylalkohol, 10 Tl. technisch reinem Glycerin, 4 Tl. Pariserviolett 4 B und einigen Tropfen Salzsäure.

Ein Bindemittel für Tinten, Druckfarben und Buchdruckwalzen besteht aus mit Hilfe von Schwermetallsalzen oder Erdalkaliverbindungen von den Verunreinigungen befreitem Glycerinpech, dem man nach dem Filtrieren seiner Lösung z. B. zur Herstellung einer Stempelfarbe die Lösung von 20% Dextrin und 4% Anilinblau in 20% Wasser zusetzt. (**D. R. P. 345 141.**)

Eine waschechte Stempelfarbe wird nach **Techn. Rundsch. 1910, 738** erhalten, wenn man 1 Tl. Silbernitrat in 5 Tl. Essigsäure auflöst, die Lösung einen Tag stehenläßt und sie sodann mit 20 Tl. Kopallack und etwas Ruß verreibt. Die mit der Farbe hergestellten Zeichen erscheinen in braunem Tone, der grünlich wird, wenn man die bedruckte Stelle mit einer Jodkaliumlösung benetzt. Ein weniger haltbares Präparat erhält man durch Verreiben einer Lösung von frischem Hühnereiweiß in dem gleichen Volumen Wasser mit Ruß oder einem anderen Farbstoff. Nach dem Trocknen der mit dieser Farbe hergestellten Signierung wird die Rückseite des Stoffes heiß überbügelt, wodurch das Eiweiß gerinnt und die Farbe so fest bindet, daß sie mehrmaliges Waschen aushält.

Eine luft- und lichtechte wasserbeständige Stempelfarbe für Metall und Kautschuk, die schnell trocknet und spurlos weder mechanisch noch chemisch entfernbar ist, erzeugt man nach **D. R. P. 347 826** durch Erwärmen von 100 Tl. alkohollöslichem Anilinschwarz, 200 Tl. gallusgerbsaurem Eisenoxyd, etwas Ruß und 200 Tl. Aceton.

Zum Markieren oder Stempeln von Vieh verwendet man eine Stempelmasse, die aus 2 Tl. Steinkohlenteer und 1 Tl. Brechweinstein besteht. Nach einigen Tagen fallen an den gestempelten Teilen die Haare aus, und es wachsen nach einiger Zeit andere, kürzere und andersgefärbte Haare nach, so daß ein dauernd unzerstörbares Zeichen zurückbleibt. (**D. R. P. 167 773.**)

Nicht ausbleichende Fleischstempelfarbe wird nach **Techn. Rundsch. 1909, 811** hergestellt durch Verrühren der alkoholischen Auszüge von Blauholz und Alkannawurzel mit Salicylsäure, Gallussäure und Glycerin. Die Farbe ist echt und völlig unschädlich.

In **Techn. Rundsch. 1907, 706** wird empfohlen, zur Herstellung einer guten, blauschwarzen Stempelfarbe für Fleisch ein inniges Gemenge von 2 Tl. Berlinerblau und 3 Tl. pulverisierter Pflanzenkohle mit Olivenöl zu verwenden, doch empfiehlt es sich, diese Farbe stets nur in kleinen Mengen herzustellen, da das Olivenöl leicht ranzig wird.

Eine feste Signiertinte wird nach **Seifens.-Ztg. 1911, 682** erhalten, wenn man 80 Tl. Kölner Leim 12—14 Stunden in Wasser quellen läßt, die gequellte Masse auf dem Wasserbade zusammen mit 16 Tl. gelbem Dextrin, 6 Tl. Zucker, 22 Tl. Glycerin (roh 28° Bé) und 26 Tl. Nigrosin (wasserlöslich) in 450 Tl. Wasser löst, diese Leimlösung mit 400 Tl. ausgeglühtem Flammenruß anteigt und auf dem Wasserbade so weit eindickt, bis eine Probe in der Kälte hart wird. Man knetet die derartig vom überschüssigen Wasser befreite Masse in Formen. Durch Verwendung billigerer Rußsorten oder von Füllmitteln, Verringerung des Glyceringehaltes, Fortlassen des Nigrosins kann das Präparat verbilligt werden. Durch Zusatz von etwas Ochsengalle verhindert man das Perlen der Farbe auf fettigem Schabloniergrunde.

Die Gewinnung einer festen Signiertinte ist ferner in **Techn. Rundsch. 1911, 237** beschrieben.

Zur Herstellung einer Signierfarbe verdampft man nach **D. R. P. 20 600** eine mit Salzsäure und Kaliumbichromat versetzte, alkoholische Lösung von Blauholzextrakt nach Zusatz von Dextrin und weißem Bolus zur Trockne.

Eine rote, flüssige Kistensignierfarbe gewinnt man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 551** durch Verkochen einer Lösung von 500 g Borax und $3^1/_2$ kg 40grädiger Kalilauge in 40 l kochendem Wasser mit 8 kg weichem Manilakopal unter Zusatz von 2—3 kg Casein. Wenn die Masse gleichmäßig ist, läßt man erkalten und rührt bis zur Erreichung der gewünschten Farbintensität venezianisches Rot oder Englischrot zu. Auf rauhem Holz ist mit den mit Hilfe von Teerfarbstoffen hergestellten Stempelfarben keine scharfe Schrift zu erzielen, auch leidet der Gummistempel bei wiederholtem Aufdrücken sehr. Es empfiehlt sich daher, die zu stempelnden Stellen vorher stets abzuhobeln.

Nach **Techn. Rundsch. 1907, 625** empfiehlt es sich, zur Herstellung einer Stempelfarbe, die sich zum Bedrucken von Pausleinwand eignet, nicht Druckerschwärze zu nehmen, da sie keinen sauberen Stempelabdruck liefert, ebenso ist auch gewöhnliche Tusche kaum zu verwenden, da ihr Korn zu groß ist, so daß für genannten Zweck nur eine mit öllöslichem Nigrosin hergestellte schwarze Lackfarbe von guter Deckkraft und völliger Kornfreiheit in Frage kommt. Als Lack kann jeder dünne Öllack verwendet werden, doch muß der Gummistempel nach dem Gebrauch stets mit Leinöl abgewaschen werden, ehe die Lackfarbe antrocknet.

Auf ähnlichen Prinzipien wie die Herstellung der sog. Sicherheitspapiere (**Bd. II [169]** und sympathetischen Tinten **[191]** beruht auch die Erzeugung der unsichtbaren Stempelfarben, die erst durch bestimmte chemische Reaktionen sichtbar werden. So geben, wie bekannt, essigsaures Blei oder die Lösungen eines Eisen-, Cadmium- oder Antimonsalzes mit Schwefelwasserstoff ver-

schieden gefärbte Metallsulfide und man kann daher, wenn man eine mit einem derartigen Metallsalz hergestellte Glycerinstempelfarbe aufgedruckt hat, durch Betupfen mit Schwefelnatriumlösung oder mit Schwefelwasserstoffwasser die ursprünglich unsichtbaren Zeichen hervorrufen. Nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 527** läßt sich eine derartige Stempelfarbe auch herstellen durch Zusatz einer alkoholischen Phenolphthaleinlösung zu der Stempelgrundmasse; überstreicht man den Stempel auf dem Papier oder Gewebe dann mit verdünnten Alkalien, so tritt die gestempelte Stelle sofort in roter Farbe hervor.

Nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1911, 314** wird die Druckfarbe für Morsetelegraphenapparate hergestellt durch Mischen von 2 Tl. Pariserblau mit 4—5 Tl. Ölsäure. Die Farbe ist unveränderlich, trocknet nicht ein, bekommt keine Haut, läßt sich sehr dünn auftragen, verwischt sich nicht und ist, da sie unmittelbar in das Papier eindringt, sofort trocken.

Nach **D. R. P. 226 003** wird eine Mimeographentinte, die also im Farbkissen feucht bleiben, aber dennoch auf dem Papier schnell trocknen soll, erhalten, wenn man ein innig verriebenes Gemenge von 30 Tl. Bariumsulfat, 10 Tl. eines roten Bariumsulfatlackes, 5 Tl. eines blauen Bariumsulfatlackes und 26 Tl. Glycerin mit 35,5 Tl. Türkischrotöl und 18 Tl. Glycerin vermischt. Das Türkischrotöl fördert das Eindringen der Tinte in das Papier. Lacke auf Porzellanerde statt auf Bariumsulfat sind ebenso verwendbar, nicht aber solche auf Tonerdehydrat.

183. Gewebe-(Vordruck-)Stempel- und Schreibbandfarben.

Eine Druckschwärze zum Stempeln der Stücke in Bleichereien und Kattundruckereien erhält man durch Zusammenschmelzen des dicken Satzes, der sich in Steinkohlenteerfässern ablagert, mit 10% Kolophonium. Die so erhaltene Masse hat die erforderliche Konsistenz, haftet auch nach dem Eintrocknen völlig fest und wiedersteht allen Operationen des Auskochens, Bleichens, Färbens usw. **(D. Musterztg. 1852, 96.)**

Zum Zeichnen und Stempeln von Baumwollstückware und fertigen Geweben verwendet man nach **Appreturztg. 1912** ein inniges Gemenge von 10 Tl. Steinkohlenteer, 1 Tl. Kienruß und 10 oder mehr Tl. Benzin.

Eine Stempelfarbe für Säcke wird nach **Andés, Seifens.-Ztg. 1912, 720** hergestellt durch Lösen bzw. inniges Vermischen eines Gemenges von 20 Tl. Essig, 20 Tl. Eisenvitriol, 100 Tl. Dextrin und 30 Tl. dickem Terpentin mit 400 Tl. einer filtrierten Abkochung von 100 Tl. Blauholz und 60 Tl. Galläpfeln mit Wasser.

Eine dem Bleichprozeß widerstehende Gewebestempelfarbe erhält man durch Verreiben von 1 Tl. Zinnober und 0,125 Tl. Eisenvitriol mit Leinölfirnis. Zum Zeichnen der Stücke nach dem Bleichen dient grüner Zinnober oder Berlinerblau, ebenfalls mit Leinölfirnis angerieben. **(Journ. f. prakt. Chem. 1837, Heft 5.)**

Als weiße Stempelfarbe für dunkle wollene Stoffe verwendet man nach **Techn. Rundsch. 1911, 417** entweder eine weiße Öl- oder Lackfarbe, wobei nach jedesmaliger Benützung der Kautschukstempel mit Benzin oder schwachem Seifenwasser gereinigt werden muß, oder eine Zinkweißfarbe mit Casein oder Leimlösung als Bindemittel, die den Vorteil hat, den Wollstoff besser zu decken, also weißer zu wirken als die Öl- oder Lackfarbe. Soll die Farbe wasserfest sein, so übersprüht man die Caseinzinkweißfarbe mit essigsaurer Tonerde, Formaldehyd, Tanninlösung oder Galläpfelabkochung, bzw. man setzt dem Leim bei Herstellung der Zinkweißleimfarbe Kaliumbichromat zu und belichtet nachträglich in der Sonne, um ihn unlöslich zu machen.

Zum trocknen Stempeln von Leder oder Tuch bringt man die Farbmasse aus Farbe, Wachs oder Paraffin mittels angewärmter Metallstempel auf den Stoff, wobei nach Wegnahme des Stempels der Abdruck sofort erkaltet und nicht mehr abfärbt, so daß die Leder- oder Tuchflecken sofort aufeinandergeschichtet werden können. **(D. R. P. 159 781.)**

Zur Herstellung von Vorzeichnungen bei Spachtel-, Tambourier- und Stickereiartikeln trägt man mittels einer Schablone eine Vordruckfarbe aus 100 Tl. Rüböl, 50 Tl. Kaolin oder einem anderen ölsaugenden Stoff und 10 Tl. Jodstärke auf, und entfärbt nach dem Besticken die noch sichtbaren Stellen der Vorzeichnung durch Betupfen mit einer 10proz. Natriumthiosulfatlösung. Wählt man statt der Jodstärke Eisenoxyd als färbenden Bestandteil, so geschieht die nachträgliche Entfärbung mittels Citronensäurelösung. Es erübrigt sich so die Entfernung der Zeichnungen mittels Benzins oder durch Ausbürsten, auch hat das Verfahren gegenüber jenem des **D. R. P. 145 683** den Vorteil, daß besser erkennbare gefärbte Körper Verwendung finden. **(D. R. P. 163 510.)**

Zur Herstellung staubfreier trockener Vordruckfarben für Stickereien vermahlt man 300 Tl. einer trockenen, giftfreien Rohfarbe mit 400 Tl. Manilakopal und 13 Tl. Paraffinöl in Kugelmühlen, siebt fein aus und erhält so ein staubfreies, gutbindendes Produkt, das fest haftet ohne auf den Stickfarben abzufärben. **(D. R. P. 290 598.)**

Die Fabrikation der Schreibmaschinenbänder und Kopierpapiere beschreibt **Br. Walther** in **Seifens.-Ztg. 1921, 861.**

Als Farbstoffe für kopierfähige Schreibmaschinenbänder kommen in Betracht: Carbonschwarz 3260 J, Methylviolett 4 BO, Safranin S 150. Die Farbstoffe werden etwa mit der doppelten Menge Vaselin auf das feinste verrieben, worauf man die Bänder mit dieser Paste imprägniert.

Für nichtkopierfähige Farbbänder kommen folgende Farbstoffe in Betracht: Nerazinbase B, Cerasinviolett I Base, Cerasinrot G. Diese Farbstoffe werden wie folgt verarbeitet: 50 g Farbstoff werden mit 150 g Olein durch Erwärmen auf 10° C gelöst, worauf man noch 350 g Ricinusöl hinzufügt. **(Leop. Cassella & Co.)**

In **Seifens.-Ztg. 1912, 370** findet sich eine einfache Vorschrift zum Färben von Schreibmaschinenbändern: Man löst in reinem Glycerin ohne jeden Zusatz von Seife, Alkohol, Ölen u. dgl. auf dem Wasserbade die nötige Menge des Teerfarbstoffes, verrührt die körnige Masse nach dem Erkalten mit etwas Wasser bis ein gleichförmiges Produkt entsteht, verflüssigt die dicke Masse abermals auf dem Wasserbade und färbt die Bänder in bekannter Weise. Sie müssen nach dem Färben sofort in gut schließende Dosen verpackt werden, da das Glycerin aus der Luft begierig Wasser anzieht.

Eine Stempelkissenfarbe oder eine Druckfarbe für Schreibmaschinenbänder wird nach **D. R. P. 71 912** hergestellt durch Lösen von 2—4 Tl. Methylviolett und 2 Tl. Carbolsäure in einem Gemenge von 4 Tl. Ricinusöl und 2 Tl. Cassiaöl; natürlich lassen sich auch andere Teerfarbstoffe verwenden. Bei der Herstellung sehr starker Lösungen ist es ratsam, zunächst eine Lösung des Farbstoffes und der Carbolsäure mit dem Cassiaöl herzustellen und nachträglich erst das Ricinusöl langsam hinzuzufügen.

Nach **D. R. P. 224 637** und **Zusatz 229 467** werden zur Herstellung von Eisengallusfarben für Farbbänder, Stempelkissen u. dgl. die Kondensationsprodukte von ammoniumoxyferrigallussaurem Ammonium **[185]** mit Aldehyden (Formaldehyd) oder Ketonen (Aceton) unter Zusatz von Öl, Glycerin oder wässeriger Schellacklösung verrieben. Die tiefschwarzen Pulver sind genügend wasserlöslich, um zur Herstellung kopierfähiger Farbbänder dienen zu können, haben aber nicht die leichte Löslichkeit des Ausgangsmaterials. Man erhält nach vorliegendem Verfahren nicht nur gegen Wasser, sondern auch gegen Säuren hervorragend beständige Schriftzüge, während die mit ammoniumoxyferrigallussaurem Ammonium hergestellten Tinten erst nach dem Trocknen wasserunlöslich werden, aber auch dann nicht völlig wasserfest sind.

Weitere Vorschriften zur Färbung von Schreibmaschinenbändern finden sich in einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 722.**

Die Herstellung der Schreibmaschinenbänder und ihre Imprägnierung ist auch beschrieben in **Techn. Rundsch. 1910, 177.**

Die Fabrikation von Schreibmaschinenfarben und -bändern beschreibt schließlich **B. Walther** in **Chem.-Ztg. 1921, 169.**

184. Lithographische Tinte; Lack- und Reliefschriftmassen.

Zur Herstellung lithographischer Tinte schmilzt man 49 Tl. Wachs, bis der aufsteigende Dunst sich an einem brennenden Spane entzündet, entfernt das Gefäß vom Feuer, setzt 10 Tl. Mastix, 28 Tl. Schellack, 22 Tl. Marseiller Seife und zuletzt 9 Tl. Ruß hinzu, erhitzt die Mischung weiter bis sie sich entzündet, löscht die Flammen und gießt die Masse auf einen mit Seife bestrichenen Stein. Die in beliebige viereckige Stücke zerschnittene lithographische Tinte wird durch Anreiben mit Wasser als eine emulsionsartige Flüssigkeit erhalten, die leicht aus der Feder fließt und allen Anforderungen des Künstlers entspricht. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1851, 372.)**

Lithographische Tinte zum Schreiben und Zeichnen wird nach **F. Daum, Seifens.-Ztg. 1912, 961,** hergestellt durch Abbrennen eines hocherhitzten, geschmolzenen Gemenges von je 5 Tl. Talg, gebleichtem Bienenwachs und frischer weicher Kernseife, worauf man nach etwa 1 Minute durch Auflegen eines Deckels die brennende Masse löscht, 5 Tl. gepulverten Rubinschellack und 1 Tl. Lampenruß hinzugibt und ausgießt.

Als lithographische Tinten für Reliefätzungen bewährte sich eine Verkochung von heißbereiteter konzentrierter Boraxlösung mit geschabter Natrontalgseife und Stocklackpulver oder eine Mischung von Wasserglas mit der gekochten braunschwarzen Lösung von Pyrogallussäure und Lauge. Die mit beiderlei Tinten auf lithographischen Steinen ausgeführten Züge widerstehen allen Ätzmitteln und erscheinen nach der Ätzung als sehr scharfe Hochreliefs. **(Elsners Chem.-techn. Mitt. 1864/65, S. 208.)**

Eine geeignete Drucktinte wird nach **D. R. P. 57 848** durch Lösen von Teerfarbstoffen in ätherischen Ölen hergestellt.

Zur Vervielfältigung von Autographien und Drucksachen verwendet man nach **D. R. P. 17 515** Tinten, die aus einer Lösung von Firnis, Kaliumbichromat, Blutlaugensalz und einem Farbstoff bestehen, oder Farbkörper, die aus Paraffin und Kienruß hergestellt werden; dann tränkt man das Original mit angesäuertem, verdünntem Alkohol, schwärzt mit fetter Druckfarbe ein und überträgt auf den Stein.

Eine Schutztinte für Zwecke der Zinkographie besteht nach **Polyt. Notizbl. 1872, Nr. 4** aus einer mit Terpentinöl verdünnten verschmolzenen Mischung gleicher Teile Wachs, Asphalt und Kolophonium.

Die Vorschrift zur Herstellung eines Schriftenlackes für Lackschrift bringt **F. Daum** in **Seifens.-Ztg. 1912, 962;** vgl. das Buch von **O. Lippmann,** Moderne Lack-, Tusche- und Federschriften (für Reklameschilder), Dresden 1911.

Zur Gewinnung einer kornfreien Lackschriftfarbe löst man nach **Techn. Rundsch. 1912, 575** 15 Tl. Rubinschellackpulver in einer kochenden wässerigen Lösung von 4 Tl. Borax und fügt 5 Tl. wasserlösliches Nigrosin, 1 Tl. Glycerin und 2 Tl. Gummi arabicum, gelöst in 73 Tl. Wasser hinzu. Je nach der gewünschten Tiefe des Tones kann man diese Farbe direkt verwenden oder vor dem Gebrauch verdünnen.

Eine größere Zahl von Vorschriften zur Herstellung von Schreiblacken für Plakate ist in **Techn. Rundsch. 1913, 297** angegeben. Die Kombinationen bestehen meistens aus verschiedenen Mengen Schellack, venezianischem Terpentin oder Kopal und Nigrosin in Spirituslösung, denen zur Erzielung schwarzer Mattlacke 3—15% feinster amerikanischer Gasruß zugegeben werden.

Nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1911, 10,** wird eine Reliefschreibmasse hergestellt durch inniges Verrühren von 1 kg Schlämmkreide, 80 kg weißem Dextrin, 5 kg Glycerin und Wasser zu einem Brei, dem man, um ein reines Weiß zu erzielen, evtl. einen geringen Ultramarinzusatz beigibt. Zur Erhöhung der Haltbarkeit wird die Masse mit etwas Salicylsäure versetzt.

Die Reliefschreibmassen, wie man sie beispielsweise auch aus Roggen- oder Weizenmehlkleister mit 10% Gelatine, 40% Natronwasserglas, etwas Terpentin oder geschlagenem Eiweiß erhält und die zur Vermeidung der Sprödigkeit zweckmäßig mit etwas Glycerin versetzt werden, dürfen nicht auf starken geglätteten oder lackierten Karton aufgebracht werden, da sie sonst leicht abspringen. Stets empfiehlt es sich, die ausgetrockneten Reliefschreibmassen nach vorheriger Grundierung mit Leinölfirnis mit einem Emaillack zu überziehen.

Eine Zusammenstellung der häufigst angewendeten Methoden der Reliefmalerei bringt **H. Hillig** in **Techn. Rundsch. 1906, 569** und beschreibt kurz die einzelnen Verfahren und ihre technische Ausführung nach der Schnurenplastik und durch Schablonierung unter Verwendung der üblichen Reliefschreibmassen.

Zur Ausführung von Reliefmalerei mit dauerhafter, nicht abspringender, erhabener Kontur trägt man ein mehr oder weniger heißes Gemisch von 100 Tl. Wachs, 75 Tl. Speckstein und 25 Tl. Kolophonium mit der nötigen Carnaubauwachsmenge zeichnerisch mittels Malkännchen oder Röhrchen auf eine geeignete Unterlage auf. **(D. R. P. 318 377.)**

Tinte. — Anhang: Bilder, Schriften reinigen, fixieren.

185. Literatur und Allgemeines über Tinte.

Deutschl. Tinte(-pulver) $^1/_2$1914 E.: 338; A.: 4978 dz.

Schluttig und Neumann, Die Eisengallustinten. Dresden 1890. — Hinrichsen, F. W., Die Untersuchung der Eisengallustinten. Stuttgart 1909. — Lehner, S., Die Tintenfabrikation. Wien und Leipzig 1909. — Andés, E., Schreib-, Kopier- und andere Tinten. Wien und Leipzig 1906.

Zur Geschichte der Tinte findet sich ein Bericht von **P. Martell** in **Chem.-techn. Ind. 1916, Nr. 15/16, 10.**

Eine umfassende Abhandlung von **C. H. Viedt** über die Herstellung der schwarzen Schreibtinten, der Alizarintinten, Blauholztinten, der sog. schwarzen Anilin- und der Kopiertinten ebenso wie über die Erzeugung der Tintenpulver und Tintensteine findet sich in längerem Auszuge mitgeteilt in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1875, 998.**

Die Anforderungen, die man an Teerfarbstofftinten stellen muß, sind von **A. Ganswindt** in **Pharm. Zentrh. 1898, 245** zusammengestellt. Vgl. aber **E. Dietrich, Pharm. Zentrh. 1898, 321.**

Über Beschaffenheit und Herstellung von Kriegstinten siehe **W. Herzberg, Mitt. v. Materialprüfungsamt 1916, 286.**

Über Tintenfabrikation siehe die Arbeit von **B. Walther** in **Chem.-Ztg. 1921, 481.**

Über die Einwirkung von Tinten auf metallisches Eisen zwecks Feststellung des geeignetsten Stahlfedermateriales siehe die Arbeit von **O. Bauer** und **W. Mecklenburg** in **Mitt. v. Materialprüfungsamt 37, 68.**

Salzsäure- und besonders Ammoniakdämpfe ebenso wie Schwefeldioxyd üben, wenn sie in konzentrierter Form vorliegen, in geschlossenen Räumen bedeutenden Einfluß auf die Haltbarkeit von Eisengallustinten aus. **(F. W. Hinrichsen und R. Kempf, Mitt. v. Materialprüfungsamt 32, 536.)**

Materialprüfungsamt und Tintenfabriken sind neuerdings damit beschäftigt eine Tinte, die frei von Fasern angreifenden Stoffen ist und bei längerer Aufbewahrung der Schriftstücke das Papier nicht angreift, herzustellen. **(Mitt. v. Materialprüfungsamt 1922, 90—95.)**

Die ursprünglich durch Versetzen wässeriger Galläpfelauszüge mit Eisensalzen hergestellten, schon im Mittelalter verwendeten Eisengallustinten wurden erst um Mitte des 19. Jahrhunderts durch die Blauholztinten aus Blauholzextrakt und chromsaurem Kali **(Runge)** und bald darauf durch eine neue Art von Eisengallustinten ersetzt, die heute noch unter dem Namen Alizarintinten **(Leonhardt)** verwendet werden. Nach diesem letzteren Verfahren wird der eigentliche Tintenfarbstoff nicht in der Tintenflüssigkeit selbst, sondern erst nach Ausführung

der Schriftzüge in diesen an der Luft gebildet. Man verwendet eine aus wässerigem Galläpfelauszug und reinem Eisenoxydulsalz (Eisenvitriol) zubereitete, mit etwas freier Säure versetzte farblose Flüssigkeit, die in diesem Zustande klar filtrierbar ist, jedoch um lesbare Schriftzeichen zu liefern einen färbenden Zusatz, z. B. von Krappwurzelextrakt — daher der Name Alizarintinte — erhalten muß. In den folgenden Vorschriften findet sich eine Anzahl von Beispielen zur Herstellung solcher Tinten; sie werden jedoch immer mehr durch Schreibflüssigkeiten ersetzt, die man mit Hilfe von Teerfarbstoffen herstellt, und sie würden heute vollständig verdrängt sein, wenn nach den in den Kulturstaaten aufgestellten Grundsätzen für amtliche Tintenprüfung nicht Bedingungen gestellt wären, die zurzeit nur von wenigen Teerfarbstoffen erfüllt werden. Statt der trockenen Galläpfel, die man früher in Mühlen zerkleinerte, worauf man ihren alkoholisch ätherischen Auszug zur Trockne dampfte, werden heute entweder die im Handel befindlichen fertigen Gerbstoffauszüge oder auch Gallussäure und Tannin unmittelbar verwendet.

Bei der Herstellung im Großen arbeitet man nach **Seifens.-Ztg. 1913, 150** in der Weise, daß man in großen Bottichen Wasser, Gallussäure, Tannin und den Klebstoff löst, direkten Dampf einleitet und nach etwa $^1/_2$ Stunde unter fortgesetztem Rühren eine wässerige Lösung von Eisenvitriol langsam zufließen läßt, worauf man nach weiteren 30 Minuten die mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnte Salzsäure portionsweise einträgt und 30 Minuten weiterkocht. Man läßt dann erkalten, gibt in der dem verdampften Wasser entsprechenden Wassermenge gelöst, die Carbolsäure (als schimmelverhütendes Mittel) zu und erhält so die fertige Eisengallustinte.

Gewöhnliche Tinten, wie sie früher hergestellt wurden, griffen die Feder wegen ihres Gehaltes an freier Säure oder sauer reagierenden Salzen stark an, und es setzten sich Krusten auf der Feder ab, die aus Oxydationsprodukten der Gerb- und Gallussäure und aus Verunreinigungen bestanden. Eine weitgehenden Anforderungen genügende Normaltinte wird nach **Schluttig** und **Neumann** (vgl. Untersuchungen über Eisengallustinten, **F. W. Hinrichsen, Mitt. v. Materialprüfungsamt 31, 370**) hergestellt aus 23,4 g Tannin, 7,7 g Gallussäure, 30 g Eisenvitriol, 10 g Gummi arabicum, 10 g 25proz. Salzsäure, 1 g Carbolsäure und evtl. etwas Teerfarbstoff (zur Nuancierung der Flüssigkeit) gelöst in 1 l Wasser. Wenn auch diese Tinte die Bedingung nicht ganz erfüllt, die Feder nicht anzugreifen und keine Krusten abzusetzen, so genügt sie doch den meisten Anforderungen.

Eine in jeder Hinsicht zweckentsprechende Tinte erhält man durch Auflösen von ammoniumoxyferrigallussaurem Ammonium, einer schwarzen, glänzenden spröden Masse, die man durch Fällung einer ammoniakalischen Lösung von 7,5 g Eisenchlorid und 7 g Gallussäure mit Alkohol als komplexe Verbindung

$$(OH) \cdot (COONH_4) \cdot C_6H_2\left\langle{O \atop O}\right\rangle FeONH_4$$

gewinnt. Statt der Gallussäure kann man alle Stoffe verwenden, die zwei Hydroxylgruppen oder eine Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe in Orthostellung enthalten, also z. B. Salycilsäure, Tannin, Brenzcatechin oder Pyrrogalol. An Stelle des Ammoniaks können auch Alkalicarbonate und organische Basen, an Stelle des Ferrieisens andere mehrwertige Elemente der Eisengruppe oder auch Magnesium und Kupfer treten Die 7proz. wässerige Lösung des Präparates ist tiefviolett, leichtflüssig, setzt nicht ab, bleibt in offenen und verschlossenen Gefäßen unverändert und liefert zuerst violettschwarze, bald grauschwarz und nach einigen Stunden schwarz werdende Schriftzüge, die nach etwa einer halben Stunde völlig wasserunlöslich sind. (**T. Silbermann** und **H. Ozorovitz**, Ref. in **Chem. Zentralbl. 1908, II, 1024.**)

In **Pharm. Zentrh. 1912, 1407** findet sich ein Referat über die Behandlung von Tinte zur Erhaltung ihrer Dünnflüssigkeit und Haltbarkeit und zur Vermeidung der Krustenbildung. Es wird auch darauf hingewiesen, daß sogar die besten Stahlfedern, wenn sie zum Schreiben stark benutzt werden, nicht länger halten als eine Woche, und daß sie dann umgewechselt werden müssen. Es finden sich ferner Hinweise über die Behandlung der Kopiertinten und über das Kopieren der mit Tinte geschriebenen Schriftstücke mit der Plattenkopierpresse und mit der Walzenkopiermaschine.

Der wichtigste Träger der Tintenschrift ist das Papier, und es ist seltsam, zu sehen, daß sich die schwere Papierindustrie heute noch völlig nach der mit einfachen Mitteln arbeitenden Tintenindustrie richtet und bemüht ist, tintenfeste Schreibpapiere zu erzeugen. Wünschenswert wäre es daher, umgekehrt zu verfahren, und Tinten herzustellen, die auch auf billigen, wenig geleimten Papieren nicht fließen. (**B. Haas, Wochenbl. f. Papierfabr. 47, 2088.**)

186. Tintenherstellungsbeispiele.

Eine blaue Galluskanzleitinte wird nach **E. Dieterich, Pharm. Zentrh. 1889, 367** und **1890, 209** hergestellt aus einer Lösung von 60 g Tannin in 540 ccm Wasser, der man ein Gemisch von 40 g Eisenchloridlösung, die 4 g Eisen enthält, ferner 0,5 g Schwefelsäure und 400 ccm Wasser zusetzt. Man kocht 5 Minuten, setzt 10 g Zucker zu, gießt nach einigen Tagen vom Bodensatz ab und vermischt schließlich mit einer Lösung von 5 g Anilinwasserblau 1 B in 25 ccm Wasser. Die Eisenoxydtinten sind jedenfalls besser als die Oxydultinten, wenn die Mengenverhältnisse so gewählt werden, daß auf 1 Tl. Eisen 15 Tl. Tannin kommen. Bei weniger Gerbstoff lagert sich bald Bodensatz ab, die Schriftzüge werden gelblich, und das überschüssige Eisen kann das Papier zerstören. Nach obiger Vorschrift erhält man rasch, intensiv blauschwarz eintrocknende, gutfließende Tinte, die scharfe, anfänglich blaue, bald schwarz werdende Kopien liefert.

In **Dingl. Journ. 151, 466** findet sich ein Hinweis auf die Verwendbarkeit der Beeren von Sambucus ebolus (Zwergholunder oder Erdholler, in Mittel- und Südeuropa bis Nordafrika und Persien vorkommend) statt der Galläpfel zur Herstellung einer dauerhaften schwarzen Tinte. Der mit Eisenvitriol und Holzessig wie üblich angeriebene Saft der Beeren liefert violettrote, nach dem Trocknen tiefblauschwarze Schriftzüge

Eine billige, gute Schreibtinte wird nach älterer Vorschrift (**Ind.-Bl. 1882, 253**) hergestellt durch Lösen von 100 Tl. Campecheholzextrakt in 800 Tl heißem Kalkwasser, unter Zusatz von 25 Tl. Salzsäure und 3 Tl. Phenol (wobei die rote Farbe in eine braungelbe übergeht) und Vermengen der etwa $^1/_2$ Stunde gekochten und dann erkalteten Flüssigkeit mit 30 Tl. arabischem Gummi und 3 Tl. Kaliumbichromat (jedes für sich in der nötigen Menge Wasser gelöst). Schließlich füllt man mit Wasser auf 1800 Tl. auf und erhält eine rot schreibende Tinte, deren Farbe bald in Schwarz übergeht.

Das Verfahren zur Herstellung einer Blauholztinte ist in **Seifens.-Ztg. 1912, 370** beschrieben.

Eine Vorschrift zur Herstellung einer tiefschwarzen neutralen Tinte findet sich in **Dingl. Journ. 168, 468,** jene zur Herstellung einer blauen Tinte aus Berlinerblau und Oxalsäure in **Dingl. Journ. 169, 232.**

Verschiedene andere Vorschriften zur Herstellung von Aleppo-(Galläpfel-)tinte, insbesondere als Ersatz für Alizarintinte sowie Vorschriften zur Herstellung von Kopiertinten und von Tinte in Tafelform finden sich in **Dingl. Journ. 139, 447; 142, 141; 76, 157;** und in **Polyt. Zentr.-Bl. 1856, 702** und **1857, 478.** Siehe auch die alten Tintebereitungsvorschriften in **Polyt. Notiz-Bl. 1849, 106.** Diese veralteten Vorschriften können von Interessenten in jeder größeren Bibliothek aufgesucht werden. Sie haben heute keine Bedeutung mehr.

Über die zum ersten Male von **Berzelius** hergestellte Vanadintinte (aus vanadinsaurem Ammoniak und einer Galläpfelabkochung) und über ihre Beständigkeit gegen Säuren und verdünnte Alkalien siehe **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1860, 517.** Vgl **Polyt. Zentr.-Bl. 1873, 1307.** Eine tiefschwarze, gutflüssige Vanadintinte erhält man z. B. aus 1 Tl. Pyrogallussäure mit 3 Tl. feingepulvertem und gesiebtem arabischen Gummi und 3 Tl. neutralem vanadinsaurem Ammoniak, unter Zusatz einer entsprechenden Menge kalten Regenwassers.

Diese **Berzeliussche** Vanadintinte ist nicht haltbar. **C. Appelbaum** empfiehlt für gewisse Zwecke ein einige Zeit brauchbares Lösungsgemisch von 10proz. wässeriger Tanninlösung und von 4proz. wässeriger Lösung von vanadinsaurem Ammoniak. (**Dingl. Journ. 271, 423.**)

Zur Erzeugung von Schriftzügen auf Papier überstreicht man diese nach **D. R. P. 105 735** mit einer alkoholischen Lösung von 2—4% milchsaurem Eisenoxydul und 2—4% vanadinsaurem Ammoniak. Die dazu gehörige Tinte besteht aus einer 10—20proz. wässerigen Tanninlösung, der man einige Tropfen Schwefelsäure beifügt. Der Papierstoff erhält zweckmäßig einen Zusatz von 20 Tl. Zinkoxyd. Durch Zusammentreffen der Gerbstofflösung mit den Metallsalzen bilden sich augenblicklich die sichtbaren Schriftzüge.

Über Herstellung einer Chromtinte aus Blauholzextrakt und Chromalaun, mit der man sofort tiefschwarze, sehr widerstandsfähige Schriftzüge erhält, siehe **C. Puscher, D. Ind.-Ztg. 1867, 78.** Man setzt z. B. zu 100 Tl. fein gepulvertem Blauholzextrakt 10 Tl. Indigokarmin und verrührt mit einer wässerigen Lösung von 1 Tl. Kaliumbichromat.

Eine andere Vorschrift zur Herstellung von Chromtinte aus einer wässerigen Blauholzextraktlösung und chromsaurem Kali findet sich in **Dingl. Journ. 151, 80.** Diese Chromschreibtinte gelatiniert im Gebrauche leicht, und man setzt ihr deshalb nach **R. Böttger, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1869, 643,** pro Liter Flüssigkeit (enthaltend 15 g Campecheholzextrakt und 1 g Kaliumbichromat) 4 g Soda zu.

Die Herstellung einer schwarzen Tinte mit wolframsaurem Natron statt des Chromsalzes der Chromtinten, ist in **D. Ind.-Ztg. 1867, Nr. 46** beschrieben.

187. Teerfarbstofftinten.

Teerfarbstoffe für Tinte.

Namen der Farbstoffe (Leop. Cassella & Co.)	Löslichkeit in heißem Wasser	Namen der Farbstoffe (Leop. Cassella & Co.)	Löslichkeit in heißem Wasser
1. Diamantfuchsin Ia	1 : 50	11. Brillant Cochenille 2 R, 4 R	1 : 25
2. Neufuchsin O	1 : 25	12. Cyanol extra	1 : 15
3. Solidgrün Krystalle O	1 : 25	13. Tetracyanol V	1 : 15
4. Brillantgrün Krystalle extra	1 : 25	14. Säuregrün extra konz., desgl. B	1 : 20
5. Methylviolett BB Nr. 83, 3 BD Nr. 0, 3 R Nr. 0	1 : 25	15. Cyanolechtgrün G	1 : 20
		16. Naphtholschwarz L 115	1 : 20
6. Krystallviolett 5 B bläulich	1 : 25	17. Naphtholblauschwarz	1 : 25
7. Rhodamin B extra	1 : 25	18. Reinblau	1 : 25
8. Juteschwarz 09624 N, 9375	1 : 50	19. Wasserblau RB	1 : 25
9. Eosin GGF, L	1 : 25	20. Nerazin G	1 : 6
10. Eosinscharlach B	1 : 25		

Man löst die Farbstoffe durch Übergießen mit heißem Kondenswasser und filtriert die Lösungen. — Die Farbstoffe 1—10 und Farbstoff 20 werden durch Metallsalze und Säuren verändert und eignen sich daher nur zur Herstellung von Anilintinten, Stempelfarben und Hektographentinten. — Die Farbstoffe 11—19 hingegen sind gegen jene Mittel beständig und können daher außer für reine Anilintinten auch zum Nuancieren von Gallustinten und sog. Alizarintinten (in Mengen von $^1/_{10}$—$^2/_{10}$%) Verwendung finden.

Vorschrift für reine Anilintinte: 15—20 g Farbstoff werden nebst 4—5 g Gummi arabicum in 1 l Wasser gelöst und mit 5 ccm alkoholischer Salicylsäurelösung 1 : 10 versetzt. Soll die Tinte kopierfähig sein, so gibt man noch 10 g Gummi arabicum und 50 g Glycerin hinzu.

Eine unzerstörbare, die Stahlfedern nicht angreifende Tinte erhält man nach **R. Böttger, Polyt. Notizbl. 1872 Nr. 24,** durch Verreiben von 4 g Anilinschwarz mit 60 Tropfen konzentrierter Salzsäure, 24 g Alkohol und einer heißen Lösung von 6 g arabischem Gummi in 100 ccm Wasser.

Zur Bereitung einer Anilinschwarztinte löst man 8,52 Tl. Chlorkupfer, 10,65 Tl. chlorsaures Natron und 5,35 Tl. Chlorammonium in 60 Tl. destillierten Wassers, ferner 20 Tl. salzsaures Anilin (in 30 Tl. Wasser gelöst), 20 Tl. Gummilösung (1 Tl. Gummi und 2 Tl. Wasser), sowie 10 Tl. Glycerin, und mischt zum Gebrauch einen Teil der ersten und vier Teile der zweiten Lösung. Zuerst schwach grün erscheinend, wird die Farbe allmählich schwarz. **(Pharm. Zentrh. 1868, Nr. 36 und 1869, Nr. 22.)**

Die Vorschrift zu einer ähnlichen aus Anilinschwarz hergestellten Tinte bringt auch **E. Jacobsen** in **Dingl. Journ. 183, 78;** siehe auch die Rezepte für rote und anders gefärbte Anilintinten von **J. Fuchs** in **Dingl. Journ. 181, 335.**

Über Herstellung einer billigen Aleppotinte aus Tannin, Eisenvitriol, Dextrin und Teerfarbstoff (Reinblau der Bad. A. u. S. F.) siehe **Seifens.-Ztg. 1912, 1396.**

Die Farbtinte des **A. P. 1 422 957** besteht aus einer mit Teerfarbstoff gefärbten alkoholischen Schellacklösung.

Eine ausgezeichnete, die Feder nicht angreifende Tinte wird nach **J. J. Pohl, Journ. f. prakt. Chem. 81, 45,** erhalten aus einer Lösung von Indigocarmin in Wasser, Gummi arabicum und einigen Tropfen einer Lösung von arseniger Säure.

Zur Herstellung einer Tinte, die unvertilgbare Schriftzüge liefert, verknetet man je 1 g Ruß, Gummi arabicum und Indigo zu einer Kugel, die man trocknen läßt und in einer Lösung von 30 g gepulvertem Schellack in 500 g Wasser und 8—10 g Borax langsam bewegt bis die Flüssigkeit eine schöne bläulich schwarze Tinte bildet. Die mit ihr ausgeführten Schriftzüge sind glänzend und feuchtigkeitsbeständig. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1867, 612.)**

Zur Herstellung einer lichtechten, die Stahlfeder nicht angreifenden Tinte verwendet man den zum Färben nicht brauchbaren kolloidalen Indigo, den man in der Weise bereitet, daß man 13 g Indigoteig von 20% Trockengehalt, verteilt in 200 ccm Wasser, mit 4 g Ätznatron und 10 g festem Natriumhydrosulfit in 100 ccm Wasser im Wasserbade erwärmt, die reduzierte Flüssigkeit nach dem Abkühlen mit einer schwach alkalischen Lösung von 4 g Lysalbinsäure versetzt, in einer Leuchtgasatmosphäre filtriert, auf 0° abkühlt und mit 80 ccm käuflichem Wasserstoffsuperoxyd vermischt. Die kolloidale Lösung ist unbegrenzt haltbar, wird durch Säuren, Alkohol, Aceton oder Pyridin gefällt, läßt sich jedoch in unverändertem Zustande zur Trockne eindampfen und bildet dann eine dunkelblaue, amorphe in Wasser leichtlösliche Masse. **(Möhlau, V. Kongr. f. angew. Chem. 1903.)**

Nach **A. Fiechter, Chem.-Ztg. 1911, 115,** erhält man durch Behandlung gewisser Benzolderivate, wie Anilin, Nitrochlorbenzol, Nitrobenzoesäure usw., mit Schwefel und Schwefelsäure in der Hitze Körper, die die Eigenschaft zeigen, mit Alkalien oder Soda oder Ammoniumcarbonatlösung oder Kalkwasser Tinten zu bilden. Man fällt die Körper durch Verdünnen mit Wasser, koliert, wäscht die dunklen Massen, filtriert, trocknet, löst sie in verdünnten Alkalien und verwendet die Flüssigkeiten direkt als Tinte oder nach **Chem.-Ztg. 1911, 1066,** als Schuhglanz- und -putzmittel, als tiefschwarze Spritlacke für Holz, Metall und Leder, sowie als Druckerschwärze.

188. Kopiertinten.

Jede Tinte läßt sich durch Zusatz hygroskopischer Substanzen, die ihr Eintrocknen verhindern, in eine Kopiertinte verwandeln. Die meist verwendeten derartigen Stoffe sind Chlorcalcium, Zuckerarten, Dextrin oder Glycerin.

Eine ältere Vorschrift zur Herstellung einer mit Glycerin und Honig bereiteten Kopiertinte findet sich in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1859, 540.**

Nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1881, 893** wird eine Kopiertinte auf sehr einfache Weise dadurch erhalten, daß man gewöhnliche Schreibtinte auf etwa $^2/_3$ ihres Volumens eindampft und mit Glycerin auf das ursprüngliche Volumen auffüllt.

Die Herstellung einer anderen Kopiertinte, die ohne Anwendung einer Kopierpresse durch bloßes Aufstreichen eines befeuchteten Kopierpapieres auf die mit ihr hergestellte Schrift übertragbar ist, schildert **R. Böttger** im **Polyt. Notizbl. 1869, 1.** Man löst 64 Tl. Blauholzextrakt und 16 Tl. Soda in 270 Tl. Wasser, fügt 64 Tl. Glycerin, 16 Tl. Gummi arabicum und schließlich eine konzentriert wässerige Lösung von 2 Tl. einfach chromsaurem Kali zu, schüttelt kräftig durch und erhält so eine Schreibflüssigkeit, die ohne Presse durch bloßen Handabdruck drei Kopien liefert.

Zur Bereitung einer vorzüglichen Kopiertinte, die zunächst blasse, jedoch nach kurzer Zeit tiefschwarzblaue Schriftzüge und Kopien liefert, kocht man nach **Böttger, Dingl. Journ. 151, 431** 1 Tl. Alaun, 2 Tl. Kupfervitriol, 4 Tl. Campecheholzextrakt und 48 Tl. destilliertes Wasser und filtriert die Lösung durch dicke Leinwand.

Eine weitere Vorschrift zur Herstellung einer Kopiertinte findet sich in **Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 156.**

Zur Herstellung einer der Pariser Kopiertinte ähnlichen Schreibflüssigkeit fällt man nach **Gintl, Chem. Zentr.-Bl. 1877, 464,** eine mit 1% Alaun versetzte 10grädige Blauholzextraktlösung mit Kalkwasser, fügt eine schwache Chlorkalklösung bei bis sich der Brei blauschwarz färbt und setzt dann bis zur Erzielung einer roten Lösung tropfenweise verdünnte Salzsäure zu. Diese Lösung gibt mit etwa 0,5% Glycerin und Gummi arabicum versetzt die Tinte, die gelbrot erscheint, auf dem Papier sich rasch bläut und blauschwarze Kopien liefert.

Zur Herstellung einer Schreib- und Kopiertinte bereitet man nach **R. Kayser, Mitt. d. bayer. Gew.-Mus. 1884, 118,** eine frische Abkochung von Blauholz mit weichem Wasser, dunstet die Flüssigkeit bis auf das spezifische Gew. 1,028 ab und versetzt 10 l dieser Blauholzabkochung mit 100 g 50proz. Essigsäure, einer heißen, wässerigen Lösung von 10 g Kaliumbichromat, 100 g krystallisierter schwefelsaurer Tonerde, 200 g Glycerin und 100 g Kandiszucker. Nach einer Woche gießt man die klare Tinte ab. Sie fließt braunrot aus der Feder, wird in kurzer Zeit violettschwarz und besitzt ein gutes Kopiervermögen.

Nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1911, 682** wird eine Trockenkopiertinte erhalten, wenn man 5 Tl. essigsaures Uran in 10 Tl. destilliertem Wasser löst, mit 5 Tl. Alkohol und 40 Tl. weißem Stärkesirup versetzt und die Mischung nach 24stündiger schwacher Gärung bei ca. 15° mit 30 Tl. Wasser verdünnt. Gefärbt wird: Veilchenblau mit Methylviolett, Violett mit Blauholzextrakt und etwas Alaun, Schwarz mit Blauholzextrakt und chromsaurem Kali.

189. Unverlöschbare und Sicherheitstinten.

Über unverlöschliche Tinten siehe auch den heute noch sehr interessanten Aufsatz von **D. R. Brown, Dingl. Journ. 165, 225.** Nach dem Verfasser ist der Kohlenstoff das einzige zur Herstellung einer unveränderlichen Schrift geeignete Material und es wäre daher vorzuschlagen, als primitivstes Mittel durch eine elektrisch erhitzte Feder die Schriftzeichen derart auszuführen, daß man das Papier oberflächlich verkohlt oder daß man den Kohlenstoff der Papiermasse verändert und sichtbar macht, indem man mit Schwefelsäure schreibt.

Auch **Lucas, Polyt. Zentr.-Bl. 1868, 1517,** beschäftigte sich mit der Hervorbringung einer unzerstörbaren Schrift und kam zu dem Resultat, daß es besser sei, statt der konzentrierten Schwefelsäure eine Lösung von 20 Tl. Zucker in 30 Tl. Wasser mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt als unzerstörbare Tinte zu benutzen. Zweckmäßig wird die geringe Schwefelsäuremenge durch Nachbehandlung des beschriebenen Papieres mit einer schwachen, alkalischen Lauge entfernt. Die Schrift ist nur durch Radieren mit dem Messer, nicht aber durch chemische Agentien entfernbar. — Vgl. **[191].**

Unvertilgbare Tinte zur Anfertigung von Dokumenten: 1 Tl. Honig, 14 Tl. Wasser, 2 Tl. engl. Schwefelsäure mit so viel in Schwefelsäure gelöstem Indigo gemischt, daß die Flüssigkeit hinlänglich gefärbt erscheint, um auf Papier eine sichtbare Schrift zu liefern. Die mit dieser Tinte geschriebene Schrift (natürlich mit Gänsefeder geschrieben) wird beim Erwärmen des Papieres vollkommen schwarz. Die Schrift wird nach der Erwärmung, um die Zerstörung des Papieres zu verhüten, mit Salmiakgeist benetzt oder das Dokument in einem Kasten den Dämpfen von kohlensaurem Ammoniak ausgesetzt. **(Kindt, Dingl. Journ. 132, 215.)**

Eine unverlöschbare Tinte **(J. Levrault)** wird nach **Dingl. Journ. 1850, IV, 168,** hergestellt aus 50 Tl. Kienruß, je 12,5 Tl. Zucker und Weinrebenkohle, 50 Tl. Lumpenkohle, 50 Tl. Leim, 6 Tl. Indigo, 100 Tl. Salmiakgeist und 120 Tl. $1\frac{1}{2}$grädiger Salzsäure. Die Tinte soll wiederholten Waschungen und den kräftigsten chemischen Einwirkungen widerstehen.

Eine sog. unvertilgbare schwarze Tinte wurde auch aus 1 Tl. Lampenruß, 12 Tl. Kaliwasserglas, 1 Tl. Ammoniakflüssigkeit und 38 Tl. destilliertem Wasser hergestellt. **(D. Ind.-Ztg. 1875, 8.)**

Eine unverlöschbare Tinte erhält man nach **Dingl. Journ. 160, 239,** durch Verrühren einer Lösung von Schellack und Borax in Wasser mit Lampenschwarz mit oder ohne Zusatz von Chromoxyd; die mit dieser Tinte hergestellte Schrift ist auch durch 6—8 Stunden lange Behandlung mit Königswasser nicht zerstörbar. Nach **Dullo, D. Ill. Gew.-Ztg. 1862, Nr. 36,** läßt sich diese Tinte allerdings nicht mit Säuren entfernen, wohl aber mit Wasser oder noch besser mit einer schwachen Sodalösung, besonders wenn das Papier, auf dem geschrieben wurde, stark geleimt war.

Nach **Fr. Storer, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1868, 628,** ermöglicht ein Zusatz von grünem Chromoxyd zu einer Druckfarbe oder Drucktinte den Nachweis einer versuchten Fälschung zu erbringen, da nur verseifende Mittel, die das ölige Bindemittel dieser Druckfarbe angreifen, den Farbstoff ablösen; in demselben Sinne wirken diese Mittel aber auch auf die gewöhnliche Druckerschwärze ein, die zugleich mit verwendet wird, so daß eine Fälschung unmöglich ist, besonders wenn man die grüne Schrift über die schwarze druckt. Vgl. **Dingl. Journ. 178, 399.**

Nach **Dullo, D. Ill. Gew.-Ztg. 1862, Nr. 36,** verwendet man als Schreibflüssigkeit, die durch chemische Mittel nicht zerstörbar ist, eine gute starke, eisenvitriolreiche Gallustinte, der man, um ihr Gelbwerden zu verhindern, etwas chinesische Tusche beisetzt. Am zweckmäßigsten wird

ein Papier als Schreibmaterial verwendet, das mit einer Mischung von Ultramarin und chromsaurem Bleioxyd schwach grün gefärbt ist.

Nach **Dullo, D. Ill. Gew.-Ztg. 1862, Nr. 36,** bestand eine unverlöschbare Tinte, mit der z. B. früher die Nummern in die preußischen Staatspapiere eingeschrieben wurden, aus Tuschen, die man mit schwach saurer Gallustinte und salpetersaurem Silberoxyd anrieb.

Nach **Merget, D. Ind.-Ztg. 1872, 225,** stellt man unauswaschbare Schriftzüge mit einer Tinte her, die aus den Chlorverbindungen der Edelmetalle besteht (z. B. eine konzentrierte ammoniakalische Lösung von Silbernitrat); die Schrift setzt man nachträglich der Einwirkung von Quecksilberdämpfen aus. Da das Quecksilber schon bei niedrigen Temperaturen merklich verdampft, kann man die Reduktion zum Edelmetall leicht dadurch vollziehen, daß man das beschriebene Papier in einen gut schließenden Kasten legt, in dem sich Quecksilber befindet.

Eine Sicherheitstinte, die zur Ausführung von Schriftzügen dient, die auf chemischem Wege nicht spurlos entfernt werden können, erhält man nach **N. Nissen, Ber. d. d. chem. Ges. 1872, 441,** durch Vermischen einer beliebigen guten Tinte mit einer Lösung von Ferrocyankalium. Tintenentfernungsmittel, beispielsweise Oxalsäure oder andere Chemikalien, bewirken dann die Bildung von Berlinerblau, wodurch sich die versuchte Fälschung verrät. Siehe Sicherheitspapiere **(Bd. II [169]).**

Eine auch den kräftigsten chemischen Agentien widerstehende rote Tinte erhält man nach **R. Böttger** durch Verreiben von Carmin mit Wasserglaslösung und folgendes Verdünnen mit so viel Wasserglaslösung, daß die Konsistenz einer gut aus der Feder fließenden Schreibtinte erreicht wird. Die mit der Tinte erzeugten Schriftzüge trocknen außerordentlich schnell und erscheinen dann spiegelglänzend. Die Tinte muß vor dem Zutritt der atmosphärischen Luft sorgsam geschützt und beim Nichtgebrauch in einem mit einem geölten Kork versehenen, gut verschlossenen Glase aufbewahrt werden. **(Dingl. Journ. 209, 316.)**

Eine durch Chlor nicht zerstörbare Tinte besteht nach **D. Ind.-Ztg. 1871, 39,** aus einem mit $^1/_2$ Tl. Leinölfirnis verriebenen verkochten Gemenge von 8 Tl. Blauholzextrakt, $^1/_2$ Tl. gelbem, chromsaurem Kali und $^1/_2$ Tl. chromsaurem Kupferoxyd in wässeriger Lösung.

Über Herstellung einer wasserbeständigen Tinte siehe **E. P. 4379/1907.**

Zur Fixierung von Tintenschrift wird das Papier vor oder nach Ausführung der Schriftzüge mit gelbem Blutlaugensalz, das sich in einem Mullbeutel befindet, überpudert. Das Ferricyankalium verbindet sich mit der Tinte zu einem unauswaschbarem Körper. **(D. R. P. 328 787.)**

Auch nach **D. R. P. 331 622** soll eine gewöhnliche Schreibtinte durch Zusatz von Blutlaugensalz chemisch unzerstörbar werden.

190. Wäschesigniertinten.

Zur Herstellung einer unverlöschbaren Wäschestempelmasse mischt man 11 Tl. Höllenstein (salpetersaures Silber), 22 Tl. Salmiakgeist, 22 Tl. krystallisiertes kohlensaures Natron, 50 Tl. Gummi arabicum, 2 Tl. Saftgrün und 13 Tl. destilliertes Wasser. Die damit bedruckte Leinwand muß mit einem heißen Plätteisen so lange gebügelt werden, bis die Schrift die gewünschte Schwärze erlangt hat. **(Dingl. Journ. 186, 234.)**

Eine Wäschezeichentinte erhält man nach **Kuhr, Dingl. Journ. 185, 326,** aus einer Lösung von 1 Tl. salpetersaurem Silberoxyd und 6 Tl. Gummi arabicum in 6 Tl. destilliertem Wasser. Man schreibt auf die Wäsche, nachdem man sie vorher mit einer Lösung von 1 Tl. unterphosphorigsaurem Natron und 2 Tl. arabischem Gummi in 16 Tl. destilliertem Wasser bzw. nach **Pharm. Zentrh. 1864, Nr. 29,** mit einer alkoholisch-wässerigen Pyrogallussäure getränkt hat.

Nach **H. Strunk,** Referat in **Seifens.-Ztg. 1911, 726,** erhält man eine Wäschezeichentinte durch Vermischen einer ammoniakalischen Silbernitratlösung (10 : 5 g) mit einer Lösung von 5 g arabischem Gummi und 7 g krystallisiertem, kohlensaurem Natron in 10 g destilliertem Wasser; man erhitzt vorsichtig bis die Flüssigkeit schwarz wird. Eine andere Tinte, die mit Anilinschwarz hergestellt wird, macht die bedruckte oder geschriebene Faser brüchig. Man verwendet daher trotz der höheren Kosten für militärische Zwecke die genannte Silbertinte unter Zusatz von 0,04 Tl. Rosolsäure. Die Wäschestücke müssen, damit die Tinte unverändert bleibe, einen Monat liegen, ehe sie getragen werden. Vgl. **Pharm. Ztg. 1902, Nr. 51, 1904 Nr. 57, 1910 Nr. 45.**

Die Vorschrift zur Herstellung einer Wäschezeichentinte aus salpetersaurem Silber, Soda, Ammoniak und Gummi arabicum stammt von **J. Guiller** und wurde in **Dingl. Journ. 1851, IV, 70,** veröffentlicht.

Die Silbernitrat-Wäschezeichentinte aus 8 Tl. $AgNO_3$, 3 Tl. CuO, 4 Tl. Na_2CO_3, 100 Tl. NH_3 und etwas Gummi arabicum wurde erstmalig von **Soubeiran (Dingl. Journ. 108, 157)** empfohlen.

Nach **Südd. Apoth.-Ztg. 1890, 165,** setzt man einer solchen Silbernitrattinte noch Cadmiumsulfat zu und zeichnet die gestärkte Wäsche demnach mit einer Auflösung von 2 g Silbernitrat, 2 g Cadmiumsulfat, 5 g Ammoniumcarbonat, 3 g Gummi arabicum und 0,5 g Indigocarmin in 20 g destilliertem Wasser.

Zur Herstellung von Wäschezeichenstiften werden 8 Tl. Tonerde, 2 Tl. Braunstein und eine Lösung von 3 Tl. Höllenstein in 5 Tl. Wasser als Teig zu Stengelchen geformt, die, getrocknet, teils in dieser Form, teils in Holz gefaßt, wie Bleistifte verwendet werden. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1860, 478.)**

Eine Wäschezeichentinte von großer Widerstandskraft gegen verdünnte Säuren und Seife erhält man nach **Roder, Polyt. Notizbl. 1856, 112,** durch Auflösen von 5 Tl. Molybdänoxyd

in Salzsäure und Hinzufügen einer Lösung von 6 Tl. arabischem Gummi und 2 Tl. Zuckersirup in 240 Tl. Wasser. Die mit dieser Tinte hergestellten Schriftzüge werden nach dem Eintrocknen mit Zinnchlorürlösung befeuchtet, wodurch sie eine blaue Färbung annehmen.

Zur Herstellung einer waschechten schwarzen Merktinte löst man 30 Tl. Manganphosphat in 60 Tl. Salzsäure. Zugleich löst man 7,5 Tl. doppeltchromsaures Kali in 20 Tl. destilliertem Wasser und gibt 15 Tl. Anthrazen zu, mischt dann beide Lösungen, verrührt mit Glucose und schüttelt alles tüchtig durch. **(Seifens.-Ztg. 1917, 881.)**

Zum Zeichnen der Wäsche eignet sich auch ein mit Leinöl verriebenes Gemisch gleicher Teile Eisenvitriol und Zinnober. **(D. Gewerbeztg. 1870.)**

Nach **Bancroft,** Neues Engl. Färbebuch, Nürnberg 1817, 417, Bd. I, bedient man sich in Indien zum Signieren von Wäsche und Geweben aller Art der Samen von Anacardium orientale, die den Namen Merknuß führen und absolut beständige unauswaschbare Schriftzeichen erzeugen sollen. Die Verwendung einer aus diesem Anacardiumsafte bereiteten Tinte wurde späterhin von **Zecklin, Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 960,** abermals empfohlen. Die mit dieser Tinte hergestellten Schriftzeichen sollen sich nach der Wäsche eher verstärken und an Schwärze zunehmen; eine völlige Entfernung soll ganz unmöglich sein.

Eine andere Notiz über die aus den Samen von Anacardium orientale bereitete Wäschezeichentinte von **G. C. Kindt** findet sich in **Dingl. Journ. 153, 393.** Die Anacardiumnüsse werden zur Herstellung der schwarzen unauswaschbaren Wäschetinte oder Stempelfarbe in grob zerstoßenem Zustande mit Petroläther (Äther und Alkohol) einige Zeit digeriert, worauf man das Lösungsmittel verdunstet und den Rückstand, mit einem geeigneten Bindemittel versehen, aufdruckt. Die braungelben Schriftzüge erscheinen mit Salmiakgeist befeuchtet sofort in schwarzer Farbe, sie widerstehen zwar gesättigter Chlorkalklösung, Säuren, Ätzalkalien usw. sehr gut, verschwinden jedoch durch Behandlung mit schwarzer Seife und Benzin oder verseifenden Agentien vollständig, so daß es sich empfehlen würde, diesen Anacardiumsaft durch geeignete chemische Behandlung gegen verseifend wirkende Stoffe widerstandsfähiger zu machen. **(D. Ind.-Ztg. 1872, 388.)**

Die Anacardiumtinte ist giftig und auch die mit ihr ausgeführte eingetrocknete Schrift erzeugte zuweilen Hautausschläge. **(D. Ind.-Ztg. 1870, Nr. 20.)**

Auch Anilinschwarz liefert eine beständige Wäschezeichentinte. Man verwendet 4 Tl. einer Lösung von salzsaurem Anilin mit Zusatz von Glycerin und Gummi arabicum und 1 Tl. einer Kochsalz und Salmiak enthaltenden Kupferchloridlösung, die man kurz vor dem Gebrauche mischt. Die Zeichnung erscheint blaßgrün, wird aber bei längerem Liegen an der Luft schwarz, was sofort eintritt, wenn die Zeichnung über heiße Wasserdämpfe gehalten wird; es bildet sich Anilinschwarz. Nach dem Dämpfen wäscht man die Stelle mit warmem Seifenwasser, wodurch die Farbe schön blauschwarz wird. Die Farbe widersteht Säuren und Laugen und verblaßt in der Wäsche nicht, wenn sie das Gewebe völlig durchdrungen hat. **(Chem.-techn. Repert. 1866, I, 2.)**

Als tyrische Purpurtinte kam eine Wäschesignierflüssigkeit, bestehend aus Ammoniumnitrat und Carmin, in den Handel. Als Beizflüssigkeit für die Leinwand bediente man sich einer Mischung von essigsaurer Tonerde und Zinnsalz. Das vorher mit dieser Flüssigkeit behandelte Leinwand- oder Baumwollgewebe wurde nach dem vollkommenen Austrocknen mit der Carmintinte gezeichnet. **(Pharm. Zentrh. 1876, 173.)**

Eine dauerhafte rote Zeichentinte für Wäsche erhält man mit 25 proz. wässeriger Platinchloridlösung als Schreibflüssigkeit. Wenn die Schriftzüge völlig trocken sind, überfährt man sie mit einem feinen Haarpinsel, der mit 50 proz. wässeriger Jodkalilösung getränkt ist. Infolge der Entstehung von rotem Jodplatin nehmen die vorher kaum sichtbaren Schriftzüge eine schöne, dauerhaft rote Färbung an. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1867, 351.)**

Zur Herstellung einer Platinmerktinte stellt man 1. eine Lösung aus 60 Tl. Soda und Gummi arabicum in 240 Tl. destilliertem Wasser, 2. eine Lösung aus 10 Tl. Platinchlorid in 100 Tl. destilliertem Wasser und eine 3. Mischung aus 10 Tl. Zinnchlorid und 100 Tl. destilliertem Wasser her. Alle 3 Lösungen sind nach dem Absetzen gesondert abzufüllen. Mit der ersten Flüssigkeit werden die zu beschreibenden Wäschestücke befeuchtet und getrocknet, mit der zweiten Lösung wird die Schrift ausgeführt und mit der dritten wird die getrocknete Schrift überstrichen. Es entsteht eine dauerhafte Schrift von lebhafter purpurroter Farbe. **(Polyt. Notizbl. 1852, Nr. 12.)**

Eine Wäschezeichentinte, die den Vorzug hat in der gewöhnlichen Wäsche unauswaschbar zu sein, die man jedoch im Bedarfsfalle leicht entfernen kann, erhält man nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 986,** aus 2 Lösungen, und zwar: einer Lösung von je 200 g Tannin und Blauholzextrakt in 2 l kochendem Wasser und 400 g Kupfervitriol oder Eisenvitriol in $1^1/_2$ l kochendem Wasser, eingestellt auf 15 l mit Zufügung von 50 g 21grädiger Salzsäure und 500 g 6grädiger Essigsäure und einer zweiten Lösung, die in 20 l Wasser, 500 g Naphtholschwarz L und 200 g alkoholische Salicylsäurelösung 1 : 10 enthält. Die Lösungen werden gemischt und filtriert und man erhält eine Tinte, die, wenn sie auch nicht vollkommene Echtheit gegen Säuren, Laugen und Chlor besitzt, doch für die meisten Zwecke genügt.

191. Sympathetische Tinten, wetteranzeigende Bilder.

Zur Geschichte der sympathetischen Tinten siehe **L. Vanino, Arch d. Pharm. 253, 505.**

Die Herstellung aller sympathetischen Farben oder Tinten beruht entweder auf der Veränderung gewisser Stoffe durch Erwärmung oder auf wechselseitigen chemischen Reaktionen unter den zur Verwendung gelangenden Metallsalzen.

Die erste sympathetische Tinte war bereits 230 Jahre vor Chr. bekannt, sie bestand aus einem Galläpfelabsud und wurde durch Betupfen mit einer Lösung eisenhaltigen Kupfersalzes lesbar gemacht.

Eine Mitteilung in **Polyt. Zentrh. 1854, 121,** enthält eine Zusammenstellung der verschiedenen Lösungen, die bis dahin als sog. sympathtische Tinten in Anwendung gebracht worden waren und zwar:

Als Geheimtinte kann eine aus Reisbrei oder verdünntem Stärkekleister hergestellte Flüssigkeit dienen. Die mit ihr beschriebenen Blätter werden in eine Jodlösung gelegt, worauf die Schrift in violetter Farbe erscheint, nur darf hierzu kein mit vegetabilischem Leim geleimtes Papier benutzt werden, weil sonst das ganze Papier sich färbt. Stärkemehlhaltiges Papier gibt bei Berührungen mit Jodtinktur blaue Zeichnungen. Über Herstellung eines Papieres, auf dem man durch Schreiben mit Wasser leserliche Schriftzüge hervorrufen kann siehe **D. R. P. 3148.** Vgl. **Bd. II [170].**

Blutlaugensalz gibt mit Kupfer oder Eisenoxydsaleen braunrote oder blaue Dessins. Nach **F. G. v. Schaffgotsch, Dingl. Journ. 160, 239,** schreibt man mit einer sehr verdünnten sauren Eisenchloridlösung und entwickelt die unsichtbaren Schriftzeichen mit den Dämpfen von Rhodanwasserstoffsäure (HCNS) oder durch Überstreichen mit einer wässerigen Lösung ihrer Salze, wodurch die Schrift blutrot zum Vorschein kommt. Durch Behandlung mit Ammoniakgas werden die Schriftzüge wieder unsichtbar. Man kann das Verfahren beliebig oft wiederholen. Eisenoxydsalz mit Gallussäure gibt braune Züge. Schwarze Schriftzüge erhält man durch Schreiben mit einer Eisensesquichloridlösung, wenn man die Schrift nach dem Trocknen mit Galläpfeltinktur oder Tanninlösung bestreicht. Eisenvitriol mit einem Alaunzusatz wird in Wasser aufgelöst; befeuchtet man eine mit dieser Lösung ausgeführte Niederschrift, so erscheint sie schwarz. Wird ein mit reinem Berlinerblau beschriebenes Papier mit grüner Vitriollösung angefeuchtet, so kommt die Schrift blau zum Vorschein.

Salpetersaures Quecksilberoxyd mit Alkalien gibt orange Konturen.

Kupferoxydsalz mit Alkalien gibt blaue Färbungen.

Schwefelsaures Manganoxydul mit Chlorkalklösung gibt braune Färbungen.

Kobaltchlorür gibt beim Erwärmen blaue, beim Erkalten wieder verschwindende Färbungen.

Bleisalze und Schwefelcalcium geben bräunliche Färbungen.

Papier mit Bleisalzlösungen (Bleizucker) getränkt und der Einwirkung von Spuren von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt wird hellgelb und strohgelb; eine der empfindlichsten Reaktionen auf mit Metallösungen imprägnierte Papiere.

In **Techn. Rundsch. 1906, 600,** sind ferner Angaben gemacht über Gewinnung sympathetischer Tinten, die gelbe (salz- und salpetersaure Kupferlösung), rote (Goldchloridnatrium), blaue und grüne Schriftzüge liefern. Zur Herstellung einer derartigen Schreibflüssigkeit, die zur Ausführung von Schriftzügen dient, die am Sonnenlichte dunkelblau, beim Erwärmen schwarz werden, löst man in einer kochenden, kalt gesättigten, wässerigen Lösung von Oxalsäure Molybdänsäure ebenfalls bis zur Sättigung.

Nach **R. Böttger, Jahr.-Ber. d. Frankf. physik. Ver. 1876/77, 21,** ist die einfachste sog. sympathetische Tinte stark verdünnte Schwefelsäure (1 : 50); man schreibt mit dieser völlig farblosen Flüssigkeit mittels eines Gänsekieles auf rauhes, gelbliches Postkartenpapier und erhält so zwischen den Zeilen der mit gewöhnlicher Tinte geschriebenen Schrift unlesbare Schriftzeichen, die beim vorsichtigen Erhitzen über einer Spiritus- oder Gasflamme oder durch Auflegen auf eine heiße Ofenplatte in tiefschwarzer Farbe zum Vorschein kommen **[189].** Auch Schriftzeichen, die mit gelöstem Kochsalz, Salmiak, Alaun, Vitriol, Gold, Essig, Citronensäure, Milch, Wein, Urin usw. angefertigt wurden, werden durch Erhitzen über einer Flamme sichtbar.

Eine erst durch Erwärmen auf dem Papier sichtbar werdende Tinte wird nach **D. R. P. 99 288** hergestellt durch Verkochen einer wässerigen Lösung von 100 g Alaun mit 100 g weißem Knoblauchsaft. Der erkalteten Lösung werden für je 15 g 15—20 Tropfen Schwefelsäure zugesetzt, um das Braunwerden des Papieres bei Hervorbringen der Schrift zu verhindern. Im übrigen wird die Flüssigkeit in derselben Weise verwendet wie gewöhnliche Tinte.

Nach einem Referat über eine Arbeit von **H. Schmid** in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1883, 1077,** eignet sich eine etwa 20—25grädige mit etwas Gummi oder Zucker verdickte Aluminiumchloratlösung als sympathetische Tinte, die gegenüber den bekannten Präparaten den Vorteil besitzt, daß die unsichtbaren Schriftzüge mit Teerfarbstoffen beliebig gefärbt werden können. Das Aluminiumchlorat bewirkt nämlich die Bildung von Oxycellulose, die sich beim nachfolgenden Färben des getrockneten Papieres z. B. mit Methylenblau dunkelpurpurblau anfärbt.

Zur Herstellung einer sympathetischen Tinte verwendet man als Schreibflüssigkeit eine alkalische Lösung von gelbem Blutlaugensalz, fein pulverisiertem Graphit und Magnesiumcarbonat und als Entwicklungsflüssigkeit eine Lösung von Eisenalaun neben einem sauren Alkalisalz. Die Alkalität der Schreibflüssigkeit ist die Verbesserung gegenüber den ähnlichen Verfahren, da

sie auf Papieren minderer Qualität mit größerem Eisengehalt die Bildung von Berlinerblau und damit das Sichtbarwerden der Schriftzüge verhindert. **(D. R. P. 218 279.)**

Zu den sympathetischen Tinten kann man schließlich auch die farblosen Lösungen von Chininsulfat, Aesculin oder alkoholischem Teeauszug zählen, die unsichtbare, im Fluorescenzlicht oder bei photographischer Behandlung der Schriftträger jedoch sofort sichtbar werdende Schriftzeichen liefern. Die praktische Verwendung dieser als Photographie de l'invisible bezeichneten Erscheinung auch zur Erhöhung der Lichtechtheit der Farben gefärbter Gewebe beschreibt **Gladstone** in **Dingl. Journ. 155, 300.**

Die Eigenschaft der Quecksilberjodiddoppelsalze (mit Silber und Kupfer), ferner, wenn auch in geringerem Maße, anderer, besonders mancher Kobaltsalze (siehe unten), beim Erwärmen die Farbe zu wechseln, wurde zur Erzeugung sog. Zauberbilder benützt. Näheres in **Photogr. Archiv 1872, 225.**

Zur Präparierung eines Papieres für besondere Zwecke (geheime Mitteilungen) bestreicht man es nach **D. R. P. 109 201** mit einer Lösung von 1 Tl. Kobaltchlorür, $12^1/_2$ Tl. Glycerin und 2 Tl. Gummi arabicum in 90 Tl. Wasser, satiniert und behandelt weiter wie üblich. Schreibt man auf dieses Papier mit einer essighaltigen Kochsalzlösung (siehe unten), so treten die unsichtbaren Schriftzüge beim Erwärmen in blaßgrüner Farbe auf, um beim Erkalten wieder zu verschwinden. Nach **Zusatz 115 445** wird das Papier, um auch nach längerer Zeit das Auslaufen und Verwischen der Schriftzüge zu verhüten, nach dem Bestreichen mit der Kobaltchlorürlösung in eine Lösung von Natriumbicarbonat gelegt.

Um eine unbefugte Kenntnisnahme von Mitteilungen feststellen zu können, die mit sympathetischer Tinte geschrieben wurden, bedient man sich einer anderen Tinte, mit der Kontrollmarken auf dem mit obiger Kobaltchlorürtinte geschriebenen Papier angebracht werden. Diese Tinte wird nach **D. R. P. 111 658** hergestellt durch Lösen von etwas Paratoluidin oder Resorcin in Schwefelsäure und Wasser. Die mit dieser Tinte geschriebenen Zeichen sind von blaßroter bis gelblicher Farbe, sie treten jedoch beim Erwärmen braun bis schwarzbraun hervor und bleiben zum Unterschied von den mit Kobaltchlorür geschriebenen Schriftzügen dauernd bestehen.

Zur Herstellung wetteranzeigender Bilder bestreicht man ein Landschafts-Diapositiv mit möglichst viel Himmel nach **Pharm. Zentrh. 1878, Nr. 6;** vgl. **1910, 38,** mit einer Lösung von 10 Tl. Kobaltchlorür, 5 Tl. Kochsalz und 0,5 Tl. Glycerin und 1 Tl. Gelatine in 30 Tl. warmem Wasser. Die Kobaltchlorürlösung ist feuchtigkeitsempfindlich und zeigt in der Durchsicht bei trockener Luft blaue, bei Feuchtigkeit und Regen rosarote Färbung. Durch eine Kombination von Salzen erhält man besondere Effekte; so läßt sich z. B. durch Anwendung der Kobaltchlorürlösung zur Färbung des Himmels, einer Lösung aus 10 g Gelatine und 1 g Chlorkupfer in 10 ccm Wasser für Kolorierung der Felder und Straßen, einer Lösung von 1 g Kobaltchlorür, 0,25 g Chlorkupfer, 0,75 g Nickeloxydul und 20 g Gelatine in 200 ccm Wasser für Bäume und Wiesen, ein Bild herstellen, das bei schönem Wetter blauen Himmel, gelbe Felder und Straßen, grüne Bäume und Wiesen, bei trübem Wetter jedoch graue Farben zeigt. Man kann das Verfahren auch auf Bromsilberbilder in der Aufsicht anwenden, wenn man sie in einer 10proz. Formalinlösung härtet und die Bildseite mit einer Kobaltchlorürlösung bestreicht.

192. Spezialtinten.

Zur Herstellung einer Tinte zum Schreiben auf Celluloid löst man die geeigneten Farbstoffe nach **D. R. P. 84 685** in Essigsäureanhydrid, das gegenüber der bisher verwendeten Essigsäure den Vorzug haben soll, daß die Farben nicht verfließen und atmosphärische Einflüsse keine Einwirkung auf die Schreibflüssigkeit ausüben.

Zum Schreiben auf Pergament eignet sich nach **Techn. Rundsch. 1909, 5,** am besten ein Zaponlack, den man mit Teerfarbstoffen oder besser noch mit Chromrot oder Zinnober für Rot und mit Nigrosin für Schwarz färbt, doch muß man sich bei Ausführung der Schrift wegen der Zähflüssigkeit des Mittels eines Pinsels statt einer Feder bedienen.

Zur Verbesserung von Tinte, Ausziehtusche und anderen wässerigen Farbflüssigkeiten setzt man ihnen kleine Mengen organisch-aliphatischer, flüchtiger Verbindungen zu, die mindestens 4 Atome Kohlenstoff im Molekül enthalten und in Wasser mindestens etwas löslich sind. Sauren Tinten setzt man freie Fettsäure (Valerian-, Capronsäure usw.) zu, neutralen Schreibflüssigkeiten einen Alkohol oder Ester. Die Mengen des Zusatzes schwanken je nach der Tintenart und dem Verwendungszweck zwischen 0,01 und 0,001%. Diese Stoffe bewirken ebenso wie der Zusatz von Galle oder Seifen das bessere Haften der Tinte an gewissen Oberflächen (Pergament, Elfenbein, Wachspapier), bilden jedoch nicht wie jene Niederschläge mit der betreffenden Farbflüssigkeit. **(D. R. P. 218 581.)**

Zur Herstellung weißer Schrift auf dunklen Kartons bedient man sich einer weißen Tinte, die man durch Mischung gleicher Teile von Baritweiß, Wasserglas, Wasser und ein wenig Spiritus erhält. **(Pharm. Zentrh. 1910, 956.)**

Eine weiße Tinte, die beim Eintrocknen ein weißes Pigment hinterläßt, besteht aus einer Lösung (zum Unterschied von den sonst üblichen Suspensionen) von 5 Tl. Zink- oder Magnesiumhydroxyd in 10 Tl. Ätzalkalilauge oder 5—10proz. Ammoniak oder Ammonsalz. **(D. R. P. 289 140.)**

Über die Herstellung von Gold- und Silbertinten siehe **C. H. Viedt, Dingl. Journ. 215, 567; 216, 458 und 582; 217, 78 u. 146.** Als Bindemittel für die verschiedenen Bronze- oder Metallpulver verwendet man nach dem Verfasser 3—4 Tl. einer Lösung von 1 Tl. Kaliwasserglas und 1 Tl. Gummi arabicum in 4 Tl. destilliertem Wasser. Besonders bei Anwendung echter Blattmetalle läßt sich der Glanz der Metallschriftzeichen durch schwaches Polieren mit dem Stahl noch erhöhen. Man zerreibt die ganzen Gold- oder Silberblätter oder die käuflichen Bronzepulver mit wenig Honig, so daß ein dünner Brei entsteht, spült den feinzerriebenen Schlamm in ein Becherglas, kocht ihn mit etwas Alkali versetztem Wasser längere Zeit unter öfterem Umrühren, läßt absitzen, dekantiert, wäscht gut mit heißem Wasser aus und trocknet bei gelinder Wärme. Durch Ansieden dieses Pulvers mit schwefelsäure-, salzsäure- oder salpetersäurehaltigem Wasser kann man ihm verschiedene Nuancen geben.

Eine schöne und dauerhafte Goldtinte enthält als Pigment das aus Jodkalium und essigsaurem Bleioxyd zu gleichen Teilen mit kochendem Wasser aus dem Filtrat in schönen goldglänzenden Schüppchen erhaltbare Jodblei, das man filtriert und mit wenig Gummischleim verreibt; soll die Tinte einen dunklen Ton haben, so setzt man dem obigen Salzgemisch, vor Beginn der Arbeit, ein wenig Jod hinzu. Die Tinte muß vor jedesmaligem Gebrauch gut umgeschüttelt werden und erhält sich auf dem Papier oder im Glase jahrelang unverändert. **(Pharm. Zentrh. 1864, Nr. 43.)**

Zur Herstellung einer Tinte für Füllfederhalter löst man nach einem Referat in der **Pharm. Zentrh. 1910, 466,** 90 g Tannin, 30 g Gallussäure, 60 g Ferrosulfat, 30 g Eisenchloridlösung, 45 g Indigotin, 3,6 g Gummi arabicum und 3,6 g Carbolsäure in 4,5 l Wasser. Nach etwa 2wöchigem Stehen wird filtriert.

Eine nicht eintrocknende, dünnflüssige, haltbare Tinte für Registrierapparate erhält man nach **Techn. Rundsch. 1906, 613,** aus einer Grundlösung die 4 Tl. Gummi arabicum und 4 Tl. Glycerin in 3—10 Tl. Wasser enthält und die man mit der entsprechenden Menge Indigo, Chromgelb, Mennige, grünem Ultramarin oder Teerfarbstoffen färbt. Zu demselben Zweck eignet sich auch eine Tinte aus 100 Tl. Blauholzextrakt, 4 Tl. Eisenvitriol, 1 Tl. chromsaurem Kali, 8 Tl. Indigocarmin, 10 Tl. Glycerin und 500 Tl. Wasser, die außerdem den Vorteil besitzt noch dünnflüssiger zu sein.

Eine blaue Hektographentinte erhält man nach **Dietrichs** Pharm. Manual, Berlin 1913, durch Lösen von 10 g Resorcinblau in einem Gemenge von 85 g destilliertem Wasser, 1 g 30proz. Essigsäure, 4 g Glycerin und 10 g 90proz. Weingeist. Für grüne Tinte nimmt man statt des Resorcinblaus 20 g Anilingrün B, während für Rot 30 g Eosin und 5 g Glycerin in 65 ccm destilliertem Wasser und für Violett 10 g Methylviolett 3 B in 10 g 90proz. Weingeist und 90 g destilliertem Wasser gelöst werden.

Nach **D. R. P. Anmeldung W. 35 481, Kl. 22 g,** werden schwarze Tinten, deren Flecke sich durch Ammoniak, Soda u. dgl. Hausmittel leicht entfernen lassen, hergestellt unter Verwendung von Farbstoffen (z. B. Gemenge von Säurefuchsin und Säuregrün), die in saurer Lösung eine haltbare Tinte geben, aber mit Alkalien entfärbt werden.

Vgl. auch die Herstellung der seinerzeit in Schulen eingeführten Indulintinte, die sich durch Waschen mit gewöhnlichen Waschmitteln entfernen läßt, nach **Dingl. Journ. 207 430.**

193. Tusche.

Menzel, F., Bereitung der chinesischen Tusche usw. 1857.

Über die Geschichte der chinesischen Tusche siehe das Referat über eine Arbeit von **M. Jametet in Jahr.-Ber. 1888, 1130.**

Eine gute, der chinesischen ähnliche Stangentusche darf bei feuchtem Wetter nicht klebrig werden und muß an den Bruchflächen glatt, glänzend und tiefschwarz sein. Mit einer Lösung dieser Tusche ausgeführte Pinselstriche sollen gleichmäßig decken und ein je nach Konzentration der Lösung helleres oder dunkleres Schwarz ergeben, daß nach dem Trocknen leicht glänzend wird und für die Dauer unverändert bleibt. Die Tusche vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt wird mit den Jahren immer besser, sie soll auch erst einige Jahre nach ihrer Herstellung verwendet werden.

Nach **Polyt. Notizbl. 1851, Nr. 14** dampft man zur Herstellung von Tusche eine Lösung von Hornspänen in Ätzkalilauge zur Trockne, löst die Masse in dem doppelten Gewicht kochenden Wassers auf, filtriert, und versetzt das Filtrat mit einer Alaunlösung, die einen schwarzen Niederschlag erzeugt, der gewaschen, getrocknet und mit einem Bindemittel in Formen gepreßt eine ausgezeichnete Tusche liefern soll.

Zur Herstellung von chinesischer Tusche preßt man nach **Behrens, Dingl. Journ. 150, 218,** eine kittartige Masse aus Kienruß, Catechutinktur und einigen Tropfen Moschus zuerst kalt und dann bei gelinder Wärme zwischen eisernen Platten so stark als möglich.

In **Techn. Rundsch. 1906, 296,** beschreibt **A. Serbin** die Herstellung der chinesischen Tusche und bringt z. B. folgende Originalvorschrift: Mit Hilfe von Leim formt man aus einem innigen Gemenge von 76 Tl. Tannenholzruß mit dickem Lack unter Zusatz von etwas Moschus und Gewürznägelchen einen Stab, den man bei höherer Temperatur trocknet, worauf man eine nach einem Monat gebrauchsfähige Masse erhält, deren Aufbewahrung jedenfalls zum mindesten dieselbe Vorsicht erfordert wie die Zubereitung. Die fertigen Stäbe werden zweckmäßig in mit Kalk oder Asche behandelte Wermutblätter verpackt, oder in einem Gazesäckchen an luftigen

Orten aufgehängt. Wenn man dem Ruß während des Mahlens ein wenig trockene Ochsenzunge zusetzt, erhält die Tusche eine violette Farbe, während ihr ein Zusatz von Pfefferbaumrinde einen bläulichen Ton verleiht.

Oder man kocht zur Herstellung einer glänzenden, rasch trocknenden Tusche nach **Köhler**, „Die Fabrikation des Rußes und der Schwärze", 40 g geglühten Kienruß mit $^1/_2$ l Wasser, fügt 60 g fein pulverisierten Indigo zu, dampft ein, verkocht die Masse mit 40 g arabischem Gummi, 20 g tierischem Leim und 10 g Cichorienextrakt und streicht den eingedickten Brei in gut eingefettete Holzformen. Oder man löst den aus Gelatine und Galläpfeltinktur erhaltenen Niederschlag in Ammoniak, verrührt die Lösung mit Ruß, fügt noch etwas konzentrierte, stark eingekochte Gelatinelösung als Bindemittel hinzu, parfürmiert mit einigen Tropfen Moschustinktur, formt in Stücke und bestreicht diese, um ihnen den eigentlichen Glanz der chinesischen Tusche zu geben mit dem Saft der Färbedistel.

Über Tusche und die verschiedenen Arten von Bindemitteln (Schellack, Gelatine, Leim usw.), die bei ihrer Herstellung dienen, siehe auch **Techn. Rundsch. 1910, 478.**

Heute wird die chinesische Tusche ausschließlich aus Gasruß und nicht mehr aus mit Säuren und Laugen präpariertem Flamm- oder Lampenruß dargestellt. Die Bindemittel Fischleim, Hausenblase, Gelatine, Gummi arabicum usw. sind dieselben geblieben. Es werden z. B. 10 kg mehrmals in kaltem Wasser gewaschene Abfälle von Hausenblase mit 2 l Spiritus und 15 l Wasser begossen und ca. 24 Stunden stehen gelassen, worauf die gequollene Hausenblase unter Zusatz von noch ca. 10 l Wasser in einem Doppelkessel so lange gekocht wird, bis sie sich gelöst hat. Nun wird das Ganze in einen Bottich koliert, worauf man unter kräftigem Rühren nach und nach 15 kg raffinierten Flammenruß einträgt, bis eine dicke, kittartige Masse entsteht, die in einem Poch- oder Stampfwerk 4—6 Stunden lang gestampft wird. Man geht mit der Masse nun 2—3 mal durch eine Zweiwalzenmaschine und läßt sie leicht bedeckt ca. 12 Stunden stehen, worauf sie gepreßt, getrocknet und wiederum gepreßt wird.

Flüssig bleibende Zeichentusche erhält man durch Zusatz von 10% Glycerin zu einer heißbereiteten wässerigen Tuschelösung. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1872, 472.)**

Zur Bereitung einer guten, flüssigen und nach dem Trocknen wasserbeständigen Tusche als Ersatz für Chinatusche werden 125 g frischgebleichter Schellack durch Mahlen oder Zerstoßen gepulvert, sogleich in $7^1/_2$ l kochendem Wasser mit einem Zusatz von 600 g Borax aufgelöst, worauf man die Lösung nach dem Auskühlen durch Papier filtriert, mit $^1/_2$ kg feinstem Flammruß versetzt, mit etwas Moschustinktur parfümiert und auf der Farbreibmaschine feinst mahlt. Zur Herstellung einer billigen schwarzen Schultusche wird eine 8 proz. Kordofangummilösung mit 5% Lampenschwarz und einigen Tropfen Campheröl versetzt und feinst verrieben. **(K. Robag, Farbenztg. 1918, 1776.)** Vgl. **Seifens.-Ztg. 1912, 962,** und **O. Prager, Seifens.-Ztg. 1917, 78 u. 101.**

Um die mit schwarzer Tusche hergestellten Zeichnungen unverwischbar zu machen, setzt man der Rußfarbe nach **G. Reisenbichler, D. Ind.-Ztg. 1876, 458,** etwa 1% Kaliumbichromat zu und reibt mit Leim an; durch Belichtung wird die Tusche dann unlöslich. Nach **D. Gewerbez. 1868, Nr. 49, 238,** reibt man Tusche mit Galle ein.

194. Feste (teigige) Tinten. Tinten- (Kopier-), Asphalt-, Lichtpausstifte.

Zur Gewinnung pulvriger oder teigiger Tintenkörper vermischt man das wasserlösliche Verdickungsmittel z. B. Gummi arabicum mit dem eigentlichen Farbstoff derart, daß dieser von dem Klebstoff mantelartig überzogen, luftdicht eingekapselt wird. Die Neuheit des Verfahrens besteht darin, daß man die Verdickungsmittel nicht, wie es bisher geschah, den gerbsauren Eisentinten direkt zusetzt, wodurch sich viele Mißstände ergaben, sondern die wirksamen Stoffe mit diesen Verdickungsmitteln überzieht. Man schließt also den Tintenfarbstoff z. B. mit einer Gummi arabicumschicht luftdicht ab, verhindert so seine Zersetzung und erreicht, daß der Tintenkörper die feuchten Hände nicht färbt und erst nach einiger Zeit, wenn das Pulver in Wasser eingetragen wurde, wirksam wird, nachdem die schützende Schicht sich abgelöst hat. **(D. R. P. 280 841.)**

Eine konzentrierte flüssige Tinte, die vor dem Gebrauch durch Wasserzusatz verdünnt wird, erhält man aus dem betreffenden Farbstoff, einem antiseptischen Mittel, Gummi arabicum oder Dextrin und sehr wenig Wasser. **(D. R. P. 356 120.)**

Zur Herstellung von Tintentafeln setzt man den gebräuchlichen Stoffen z. B. Benzolgrün und Safranin M vor der Pressung Magnesiumsulfat, Natriumbisulfat oder ähnliche Salze zu, die keine aussalzende Wirkung auf den verwendeten Farbstoff ausüben. **(D. R. P. 318 682.)**

Zur Herstellung von Tintentabletten setzt man Tintenpulvern oder Farbpigmenten oder Teerfarbstoffen chemische Stoffe zu, die sehr leicht löslich sind oder bei Benutzung mit Wasser Gase entwickeln. Man kann z. B. basische Farbstoffe in stark sauer reagierende Salze oder saure Farbstoffe in basisch reagierende Salze überführen und diese Farbstoffsalze mit dem Salzgemenge von entgegengesetzter Reaktion vermischen oder man kann den Farbstoffpulvern auch Alkalipercarbonate zusetzen. **(D. R. P. 323 188.)**

Den früher auf Reisen mitgeführten Tintentabletten reiht sich das von **Böttger** in einer Sitzung des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M. vorgelegte Tintenpapier an, das aus kleinen Abschnitten zusammengeklebten, innen mit einem Teerfarbstoff überzogenen weißen Fließpapieres bestand und mit Wasser befeuchtet die Tinte ergab.

Nach **Faber, D. Ind.-Ztg. 1879, 69,** stellt man schwarze Tintenstifte, deren Schrift sich in der gewöhnlichen Kopierpresse leicht kopieren läßt, unter Verwendung von Chromnitrat her. Man fällt eine heiße Lösung von Chromalaun mit Soda, löst den gewaschenen Niederschlag bis auf einen kleinen Rest, der verbleiben muß, weil seine Gegenwart die Anwesenheit schädlicher freier Säure verhindert, in verdünnter Salpetersäure und setzt diese Chromnitratlösung einer Blauholzabkochung so lange zu, bis der zuerst gebildete bronzefarbige Niederschlag sich mit tiefblauer Farbe wieder löst. Zu viel Chromsalz verschlechtert die Schrift, zu wenig verursacht geringe Löslichkeit der schwarzen Substanz. Dann dampft man im Wasserbade zum Sirup ein, versetzt mit etwa 30% Ton und etwas Tragant und preßt in Formen. Die Schrift wird weder von Oxalsäure noch von ätzenden Alkalien angegriffen, auch Salpetersäure rötet sie nur ohne sie zu zerstören. Vgl. **F. Wirth, D. Ind.-Ztg. 1876, 4.**

Über Kopiertintenstifte und ihre Herstellung in 4 verschiedenen Härtegraden aus Teerfarbstoff, Graphit und Kaolin (z. B. 46 : 34 : 24) siehe auch **v. Faber, D. Ind.-Ztg. 1875, 177.** Vgl. auch **Dingl. Journ. 215, 190** u. **216, 96.**

Zur Herstellung von Stiften für Asphaltzeichnungen auf feuerbeständigen Unterlagen gießt man eine Masse aus 6 ccm warmem Wasser, 2 g arabischem Gummi, 1 g venetianischer Seife, 0,5 ccm Glycerin, 1 ccm Alkohol, 1 g gepulvertem, syrischem Asphalt in eine 3—4 mm hohe, viereckige Porzellanform, und läßt sie an einem warmen Ort austrocknen, worauf man die Stifte schneidet und in Stanniol einhüllt. Mit diesen Stiften zeichnet man auf die erwärmten Unterlagen und brennt bei 150° ein. Mit solchen Zeichnungen werden unglasierte, einmal gebrannte Tonwaren, ferner mit wässerigen Säurelösungen angerauhte Metalle oder Gläser, die mit einem Metallack aus 125 ccm Äther, 10 g pulverisiertem Sandarak, 3 g Dammarharz, 50 ccm Benzol und 10 Tropfen Alkohol überzogen sind, verziert. **(Keram. Rundsch. 1910, 223.)**

Nach **D. R. P. 69054** werden rote Zeichenstifte, die sich zum waschechten Zeichnen der Wäsche sowie auch zum Drucken und Färben ohne Beize eignen, hergestellt aus einer Mischung von 5 g Kongorot, 1 g Alizarin und 1 g Pyrolusitpulver. Das Gemenge wird mit verdünnter Salzsäure übergossen und mit 8 g Glaubersalz, 10 g Türkischrotöl etwas Gallusäure und Wasser verkocht. Nun fügt man noch 4 g Seife und evtl. 3 g Ammoniak, 6 g Glycerin und etwas Gipsmehl zu, formt aus der Masse nach dem Erkalten Stifte und verwendet sie nach dem Trocknen in der Art, daß man die Stoffe mit der Zeichnung oder Signierung versieht, dann in kaltes Wasser bringt und, um den überschüssigen Farbstoff, Gips usw., zu entfernen, mit der Hand überstreicht. Die Zeichen sollen völlig waschecht sein und können mit jeder Seife oder Lauge behandelt werden.

Nach **G. Schwanhäuser, Bayer. Ind. u. Gew.-Bl. 1878, 71,** stellt man einen roten Kopierstift her durch Vermischen von 1 kg rotem Teerfarbstoff, 3 kg Harzseifenlösung und 2 kg gemahlenem Zinnober mit Gummi-Tragant oder Eiweiß als Bindemittel. Die Harzseife erhält man durch Verkochen von 20 Tl. Kolophonium, 80 Tl. Palmöl und 4 Tl. Schellack mit Ätznatron. In ähnlicher Weise werden unter Zuhilfenahme anderer Farbstoffe blaue, schwarze usw. Kopierstifte erhalten. Sie werden zur Erhöhung ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit mit einem fetten Lack überzogen.

Eine weitere Vorschrift zur Herstellung roter Kopiertintenstifte findet sich in **Seifens.-Ztg. 1912, 962.**

Als Teerfarbstoffe zum Färben der Tinten- oder Kopierstiftmasse kommen hauptsächlich Methylviolett BB 83 O, 3 BDO und 3 RO zur Anwendung. Der Farbstoff wird einfach mit Kaolin vermahlen, worauf man die Masse in Formen preßt. **(Leop. Cassella & Co.)**

Über Herstellung bunter, schwer entfernbarer Schriftzüge auf präpariertem Papier mit Eisensalzschreibstiften siehe **A. Tolhausen, London. Journ. 1856, 297.** Man überstreicht Papierbogen ganz oder örtlich (auch in Streifen oder Mustern) mit der farblosen Lösung eines Stoffes, der, wie z. B. gelbes Blutlaugensalz oder auch morphin-, coffein-, meconin-, pyromeconsaures Salz, mit Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd eine gefärbte Verbindung liefert. Die Schreibstifte werden aus Gemischen eines dieser zerfließlichen Eisensalze und Kaolin gepreßt, mit Wachs überzogen und in Holz eingebettet. Statt eines zerfließlichen Eisensalzes kann auch ein nichtzerfließliches, z. B. weinsaures Eisen in Verbindung mit Glycerin angewendet werden. Man kann auch mit Stärke präpariertes Papier verwenden, um mittels eines Jod enthaltenden chemischen Griffels blaue Schriftzüge zu erzeugen.

Zur Herstellung einer zeichenstiftartigen Masse, die unverwischbare Linien liefert und sich besonders zur Ausführung von Zeichnungen für Lichtpausverfahren eignet, setzt man nach **D. R. P. 242 088** der Bleistift- oder Kreidemasse (z. B. je 50 g Graphit und Ton) unter Zugabe von Wasser eine lösliche Metallverbindung zu (z. B. 100 g Ferroammoniumsulfat), die mit Schwefelammonium ein unlösliches Sulfid bildet. Man preßt dann die Masse wie üblich in Stiftform, trocknet, erhitzt und bettet sie in Holzhüllen ein. Man setzt die ausgeführten Zeichnungen zunächst feuchten Essigsäure- oder Salzsäuredämpfen aus, um die beim Brennen der Schreibmasse teilweise verlorengegangene Säure des Eisensalzes wieder zu ersetzen und behandelt dann mit Schwefelammoniumdämpfen um das Metallsalz in ein farbiges, festhaftendes Sulfid zu verwandeln.

195. Blei- (Metall-, Graphit-), Spezialschreibstifte. Kreide. Zeichenkohle.

Deutschl. Blei-(Farben-, Kohle, Kreide-)stifte $^1/_2$1914 E.: 647; A.: 12885 dz.
Deutschl. Graphit geformt $^1/_2$1914 E.: 108; A.: 44 dz.

Als Bleistiftmasse dienten ursprünglich Legierungen von Blei, Zinn, Wismut und etwas Quecksilber, der Graphit wurde als solcher allein erst von etwa 1560 an bis in die zweite Hälfte des 19. Jahrhunderts fast ausschließliches Ausgangsmaterial.

Metallschreibstifte bestanden z. B. aus 70 Tl. Blei, 30 Tl. Wismut, 8 Tl. Quecksilber. Ein größerer Zusatz von Blei und Quecksilber bewirkt eine größere Dunkelheit in der Farbe und Weichheit. **(Polyt. Zentrh. 1852, 1546.)**

Nach **E. P. 379/1877** stellt man Blei - Silberstifte her durch Verreiben von 1 Tl. Graphit, 8—10 Tl. Ton und 1 Tl. Silbernitrat, gelöst in möglichst wenig Wasser; das Gemenge wird in Formen gepreßt.

Zur Herstellung von Bronzefarbstiften zum Schreiben und Malen preßt man nach **D. R. P. 55125** ein Gemenge von Bronzepulver, fein geschlemmtem Ton, säurefreiem Fettstoff und einen gummiarabicumartigen Bindemittel in Formen.

Nach **D. R. P. 151983** preßt man zu demselben Zweck ein verschmolzenes Gemenge von 4 Tl. Bronzepulver, 2 Tl. Stearin, 1 Tl. Paraffin und etwas mit Sprit angefeuchtetem Tannin in Formen. Das Tannin wirkt härtend auf die Masse und ätzt die einzelnen Bronzeblättchen etwas an, so daß das Bindemittel besser greift, die Stifte nicht leicht zerbröckeln, und nicht nur für Glas, sondern auch zum Schreiben auf Papier verwendbar werden.

Über die Markierbarkeit von gewöhnlichem und mit einer mit 20proz. Gummi arabicum- oder 10proz. Leimlösung und Zinkoxyd oder anderen Metalloxyden überzogenem Papier mittels verschiedener Metallstifte siehe das kurze Referat in **Zentr.-Bl. 1919, IV, 582.**

Seit 1761 brachte **Faber** in Nürnberg Mischungen von Graphitpulver mit Schwefel, Harz, Gummi oder anderen Bestandteilen in den Handel und 1795 verwendete **Conté** in Paris erstmalig Pasten aus geschlämmtem Ton und Graphit, die er zu dünnen Fäden auspreßte und diese dann trocknete und glühte. Die Zusammensetzung zahlreicher Bleistiftsorten, namentlich amerikanischen Ursprunges bringt **C. A. Mitchell** in **J. Soc. Chem. Ind. 1919, 383.** Ein Faberbleistift (untersucht wurden 4 Proben) setzte sich z. B. zusammen aus 22 bis 64% Graphit mit 35—76% Asche, die 26—63% Silikate und 2—7% Eisen- und Aluminiumoxyd enthielt.

Nach **Dingl. Journ. 127, 236,** stellt man Stifte, die sich zum Schreiben auf Glas eignen, her durch Verschmelzen von 4 Tl. Walrat, 3 Tl. Talg, 2 Tl. Wachs, 6 Tl. Mennige und 1 Tl. Pottasche. Die Masse wird nach dem Schmelzen noch $^1/_2$ Stunde erwärmt und hierauf in Glasröhren von der Stärke eines Bleistiftes gegossen. Nach dem Erstarren lassen sich die Röhren leicht herausschieben, fein zuspitzen und als Schreibstifte auf Glasflächen verwenden. **(Dingl. Journ. 127, 236.)**

Zur Herstellung von Farbstiften, die auf Glas, Porzellan, Metall usw. schreiben, verwendet man nach **Faber, D. Ind.-Ztg. 1879, 69,** Gemenge von 20—40 Tl. weißem Wachs und 10 Tl. Talg, denen man für Schwarz 10 Tl. Kienruß, für Weiß 40 Tl. Kremserweiß, für Blau 10—15 Tl. Preußischblau, für Gelb 10 Tl. Chromgelb zusetzt, worauf die Massen in Formen gepreßt werden.

Buntstifte die sich zum Signieren rauher Eisenteile eignen, erhält man nach **Techn. Rundsch. 1911, 720** durch Verkneten einer Schmelze von 28 Tl. Hammeltalg und 22 Tl. Paraffin mit 50—80 Tl. Farbkörper, den man aus einer Grundmasse von Schlemmkreide, Gips und der nötigen Menge der gewünschten Erd- oder Mineralfarbe herstellt. Soll das Bindemittel nicht fett sein, so kann man auch Lösungen von Stärke oder Gummi arabicum oder eine wässerige Schellack-Boraxlösung anwenden.

In **D. R. P. 24415** ist ein Schreib- und Zeichenstift angegeben, der zum Schreiben auf rauhen Flächen dienen soll und dessen wirksame Masse aus einem Gemenge von Kautschuk mit Farbe besteht.

Die sog. Försterstifte, die dazu dienen auf feuchten, harzigen Holzflächen Zeichen anzubringen, werden nach **A. Buchwald** (Bleistifte, farbige Kreiden usw.) aus Gemengen von Ton oder Speckstein als Grundsubstanz mit 15—20% Wachs oder Talg, der nötigen Farbstoffmenge und etwas Talgseife hergestellt. Das Gemenge wird wie üblich unter starkem Druck in Formen gepreßt und in Holzhülsen eingebettet.

Über Herstellung von Zeichenstiften aus keramischen Farben zur Dekoration von Glas, Email, Porzellan usw. aus den fein gemahlenen Farben, die mit etwa 3% einer Mischung von 2 Tl. arabischem Gummi und 1 Tl. Marseiller Seife in Formen gepreßt werden, siehe **M. Rösler, Sprechsaal 1878, 236.**

Über Herstellung von Farbstiften aus einer beliebig gefärbten Grundmasse, die Casein und Seife enthält, siehe **D. R. P. 50932.**

Zur Herstellung der gewöhnlichen Stangenkreide preßt man einen dicken Brei von Schlemmkreide und dünner, etwa 2proz. Gummi- oder Dextrinlösung durch passende Mundstücke in Stabform. **(Techn. Rundsch. 1907, 55.)**

Die Herstellung einer lithographischen Kreide ist in **Seifens.-Ztg. 1912, 962** beschrieben.

Mit dem Namen Bologneser Kreide bezeichnet man eine Kreide von reinweißer Färbung die eine ähnliche Zusammensetzung hat wie die bekannte Champagnerkreide. Der Name stammt von dem bei Bologna gewonnenen Naturprodukt her, doch kommen heute auch künstliche, mit Hilfe von Gips, Ton und tonhaltigen Materialien hergestellte Kreiden von derselben Qualität unter diesem Namen in den Handel. Zum Färben der mit der Kreide erzeugten Farbstiftmasse dienen: Für Blau Pariserblau, für grüne Stifte Kalkgrün, für rote Oxydrot, für braune Umbra, für schwarze Kreideschwarz usw. Die Farben werden der Masse in feinpulverisiertem Zustand zugesetzt. **(Farbenztg. 1918, 2000.)**

Die sog. Patentkreide wurde aus dem bei der Kohlensäuregewinnung aus Kalk und Schwefelsäure erhaltenen Gipsbrei einerseits und aus dem Kalkschlamm der früheren Ätzlaugeherstellung (aus Soda und Kalkmilch) andererseits durch Schlämmen und Pressen der gemischten Schlämme erzeugt. **(D. Ill. Gewerbeztg. 1874, Nr. 3.)**

Die Herstellung der Schneiderkreide aus gefärbtem, mit Wasser ausgeschlämmtem und in Formen gepreßten Pfeifenton beschreibt **Marx** in **D. Gewerbeztg. 1872, Nr. 31** und **39.**

Zur Herstellung einer Schneiderkreide, die sich scharf anspitzen läßt und festhaftende Striche liefert, die beim Bügeln mit lauwarmem Eisen verschwinden, bzw. bei gefärbten Produkten leicht abbürstbare Farbreste hinterlassen, verschmilzt man 90 Tl. Carnaubawachs mit je 5 Tl. gebleichtem Kolophonium und Harz. Für helle Stoffe setzt man den entsprechenden Farbstoff zu. **(D. R. P. 162 370.)**

Die Bereitung schwarzer Kreide durch Pressen und folgendes Glühen von Kienruß beschreibt **Behrens** in **Dingl. Journ. 150, 218.** Vgl. **Dingl. Journ. 215, 190** und **216, 96.**

Nach **Dingl. Journ. 227, 415** stellt man die Zeichenkohle aus Stäbchen weichen, astfreien Holzes oder aus Korkstreifen, neuerdings auch aus gepreßten Holzstoffcylindern durch Verkohlen her. **Buchwald** erhält Zeichenkohle auf die Weise, daß er trockene Stäbchen von Linden- oder Haselnußholz dick mit Tischlerleim bestreicht, sie in feinem Sande wälzt, trocknen läßt und sie dann ebenso, wie es mit den anderen Stoffen geschieht, in luftdicht verschlossenen Eisenbüchsen, die ein kleines Loch besitzen, in starkem Feuer glüht. Die von der Kruste befreite Kohle liefert Schriftzüge oder Zeichnungen, die sich durch Semmelkrume von Papier oder Geweben leicht entfernen lassen.

Oder man legt in Form von Zeichenstiften zersägte Holzkohlenstücke 30 Minuten in geschmolzenes Wachs und trocknet sie auf Löschpapier. Führt man mit solchen Stiften Schriftzüge, Zeichnungen auf Papier aus und erwärmt das Papier hierauf auf der Rückseite, so werden die Züge unauslöschlich. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 1300.)**

196. Pastellstifte (-malerei).

Buchwald, A., Bleistifte, Farbstifte, farbige Kreiden und Pastellstifte, Aquarellfarben, Tusche. Wien und Leipzig 1904.

Über Herstellung der Kreide-, Farb- und Pastellstifte siehe **Farbe und Lack 1912, 47 u. 168.**

Zum Färben von Pastellstiften werden im allgemeinen dieselben Teerfarbstoffe und Verfahren angewendet wie die in [187] für Tinten empfohlenen, doch ist in diesem Fall als Substrat Kaolin zu verwenden. — Vgl. [148].

In **W. Ostwalds** Buch über monumentales und dekoratives Pastell (Leipzig 1912) finden sich Angaben über die beste Methode der Herstellung von Pastellstiften. Die Grundlage des Pastellstiftmaterials ist die weiße Kreide, die mit Farbstoffen und Bindemitteln versetzt ist. Als Bindemittel kommen in Betracht: Stärke, Tragant, Leim, Gummi, Dextrin usw., denen zur Haltbarmachung ein Antisepticum beigegeben wird, z. B. einige Tropfen einer 10proz. Lösung von 2-Naphthol in Weingeist. Als Farbstoffe werden vor allem Erdfarben verwendet.

Die Herstellung der Pastellstifte für die Ostwaldsche monumentale Pastelltechnik ist auch in **Farbe und Lack 1912, 162,** beschrieben. Als Bindemittel für die aus reinem Pigmentfarbstoff und Schlemmkreide oder anderen Füllstoffen bestehenden Stifte dient in erster Linie die Stärke, die man als $1/2$proz. Kleisterlösung mit der Schlemmkreide zu einem festen Teig vermahlt. Nach **S. 189** desselben Jahrganges wird auch reiner, weißer, möglichst sandfreier Ton als Bindemittel für Pastellstifte vorgeschlagen, billige Stifte, die aus Gips, Bolus und ähnlichen fein verteilten Materialien bestehen, bedürfen überhaupt keines anderen Bindemittels.

Über die Vorzüge der von **Ostwald** angeregten Einführung der Pastelltechnik in die Dekorationsmalerei und ihre Nachteile gegenüber den üblichen Verfahren siehe **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 105.**

Nach **E. P. 2498/1877** preßt man zur Herstellung von Farbstiften ein Gemenge von 20 Tl. Talg, 1 Tl. Harz und 1 Tl. Farbstoff (Lampenruß, Berlinerblau usw.) in Formen.

Nach **Chem. Ind. 1878, 123,** vermischt man zur Herstellung von Pastellstiften 1 kg Farbstoff mit 10 kg Alaun und verrührt 100 g einer Mischung von $1^1/_2$ Tl. Wachs und 1 Tl. Paraffin in die Farbmasse, dann pulverisiert man, fügt 150 g einer Mischung von Mohnöl, Petroleum und Benzin zu, verknetet die Masse mit Tragant zu einem Teig und preßt in Formen. Die mit diesen Stiften hergestellten Zeichnungen lassen sich mit Benzin wieder abwaschen.

Nach **D. R. P. 14 718** erhält man Gemische für Zeichenstifte durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Kohle oder Silicaten, Metalloxyden, unlöslichen Metallsalzen, pulverisiertem Schmirgel, Asbest, Schlackenwolle u. dgl. Metalle und Metallsulfide gelangen nicht zur Anwendung.

Eine andere formbare Masse zur Herstellung von Farbstiften erhält man nach **D. R. P. 50 932** aus dem Gemenge einer Lösung von Casein in einer konzentrierten Fett- oder Harzseifenlösung

und den nötigen Farb- und Füllstoffen; nachträglich setzt man, um die Gerinnung des Gemenges zu bewirken, die Lösung eines Metall- oder Erdmetallsalzes (Zinksulfat oder Alaun) zu, läßt absitzen, wäscht aus und trocknet.

Bei der Herstellung von Farbstiften werden die Farbstoffe nach **D. R. P. 148 214**, um ihre Imprägnierung mit den harzigen Bindemitteln (Kolophonium, Kopal, Mastix) zu vermeiden, mit Glycerin angefeuchtet. Man verarbeitet z. B. ein Gemenge von 1 Tl. Harz, 1 Tl. Talg, 0,5 Tl. Eosin und 0,2—0,4 Tl. Glycerin. Oder man mischt 15 Tl. Graphit mit 0,8—5 Tl. Glycerin, setzt diesem Gemisch den von der nassen Vermahlung noch feuchten Preßkuchen aus 7 Tl. Kolophonium und 3 Tl. Kopal zu, trocknet das Gemenge an der Luft und preßt es in Stiftform. Infolge des Glycerinzusatzes wird die Durchsetzung des Graphits mit dem Harz vermieden. Bei stark saugenden Farben setzt man der Stiftmasse. die um so weicher ist, je mehr Glycerin sie enthält, noch Talkum zu.

Ähnliche Farb-, Zeichen- oder Schreibstifte erhält man nach **D. R. P. 246 120** aus den üblichen Pigmenten mit Eigelb oder anderen durch Gerbmittel unlöslich werdenden Stoffen als hauptsächliches Bindemittel.

Während durch Zusatz von Hühnereigelb nach vorstehendem Verfahren die Pastellstifte nicht die genügende Weichheit erlangen, kann man nach **D. R. P. 261 559** das aus frischem Ochsenblut nach Entfernung der roten Blutkörperchen gewonnene Fibrin zur Herstellung eines Bindemittels für die Pastellstiftfarbstoffe verwenden. Man mischt z. B. 36 Tl. Fibrin mit 5 g Eigelb oder 140 g Fibrin mit derselben Eigelbmenge. Diese mit Fibrin gebundenen Pigmente werden mit Formaldehyd besonders gut fixiert, ohne daß die Farbnuancen sich irgendwie verändern.

197. Erkennung, Wiederherstellung, Nachweis verblaßter (künstlich entfernter) Schrift.

Über den Nachweis von Schriftzeichen auf verkohltem Papier siehe **J. Habermann, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1909, 730.**

Nach Untersuchungen von **F. Křýž** ist Tintenschrift dem Einflusse des Meerwassers gegenüber recht beständig. Schriftstücke bleiben besonders dann lange Zeit leserlich, wenn sie in ruhig stehende, vom offenen Meer getrennte Wasserstellen gespült werden, wo sie sich mit einer Salzkruste überziehen, die eine weitere Einwirkung des Meerwassers verhindert. **(Prometheus 25, 742.)**

Die Wiederherstellung verblaßter Tintenschrift ist nur dann möglich, wenn die chemische Zusammensetzung der verwendeten Tinte eine Auffrischung gestattet, und die Unterlage auf der die Schrift ausgeführt wurde, sie nicht verhindert. Eisenhaltige Tinten lassen sich demnach leicht regenerieren, während Schriftzüge, die mit Teerfarbstoffen ausgeführt wurden, nur in den seltensten Fällen wiederherstellbar sind. So kann man z. B. die mit Methylviolett ausgeführte Schrift, wenn sie auch stark verblaßt war, durch Ammoniakdämpfe vorübergehend wieder sichtbar machen. Ganz besonders aussichtslos sind die Versuche bei Kopierabdrücken, die mit nicht eisenhaltigen Kopiertinten ausgeführt wurden. Für eisenhaltige Tinten liegen in den Lösungen von Tannin, Schwefelammonium, Blutlaugensalz, Rhodanammonium und Salicylsäure genügend wirksame Verstärkungs-Reagenzien vor. Am besten verfährt man in folgender Weise: Das zu behandelnde trockene Papier wird zwischen reines Schreibpapier gelegt und mit einem nicht über 105° erhitzten Plätteisen beschwert. Es kommt des öfteren vor, daß hierbei die Schrift mehr oder weniger deutlich hervortritt. Ist auf diesem Wege nichts erreicht worden, so trägt man an einigen verschiedenen Stellen des Blattes mit einem weichen Pinsel eine filtrierte Lösung aus 1 Tl. Tannin in 19 Tl. Wasser oder aus 1 Tl. gelbem oder rotem Blutlaugensalz in 19 Tl. Wasser oder 1 Tl. Rhodanammonium in 19 Tl. Wasser oder aus 1 Tl. Salicylsäure in 10 Tl. Alkohol auf, läßt trocknen und erwärmt wiederum wie oben das Papier mittels eines Plätteisens. Ist nach Anwendung einer oder der anderen Lösung ein Erfolg eingetreten, so behandelt man das ganze Blatt in gleicher Weise. Zu beachten ist, daß die mit Tannin, Schwefelammon und Blutlaugensalzen wiederhergestellten Schriftzüge sehr haltbar sind, dagegen die mit Rhodanverbindungen oder Salicylsäure hervorgerufenen sich bald wieder zersetzen. Campechetinten werden häufig wieder dunkel, wenn man sie der Einwirkung des Sonnenlichtes aussetzt, auch können sie durch Eisenvitriol und Kupfervitriol wiederhergestellt werden. **(J. Cracau, Seifens.-Ztg. 1910, 571, 607 u. 631.)**

Vgl. die Originalarbeit von **J. Trapp** im **Polyt. Zentr.-Bl. 1870, 1643** (Oxalsäure- und Blutlaugensalzmethode).

Um gelb und unleserlich gewordene alte Handschriften wieder lesbar zu machen, überzieht man die Schriftzüge nach **D. Gewerbeztg. 1869, Nr. 24** entweder mit Gallustinktur oder mit einer gesättigten und mit Salzsäure wenig angesäuerten Auflösung von blausaurem Kali. In beiden Fällen kommt die ursprünglich dunkle Farbe der Tinte wieder zum Vorschein.

Oder man überstreicht die durch Seewasser oder andere Unfälle unleserlich gewordene Schrift zuerst mit Salzsäure und hierauf mit einer gesättigten Lösung von Blutlaugensalz, bildet also im Raum der Buchstaben Berlinerblau. Die Schriften werden zuletzt mit Wasser gut gewaschen, zwischen weißem Fließpapier gepreßt und an der Luft getrocknet. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1860, 144.)**

Um erloschene Schriftzüge in alten Büchern, Pergamenten usw. wieder sichtbar zu machen, weicht man z. B. das Pergamentblatt, ohne es zu reiben, in Wasser, legt es feucht 5 Minuten in 1 proz. Oxalsäurelösung, wäscht schnell aus, legt das Blatt in 3 proz. wässerige Gallussäurelösung, wäscht es in viel Wasser aus und trocknet zwischen Fließpapier. Zur Bearbeitung einzelner Stellen bedient man sich eines Pinsels. **(Journ. f. prakt. Chem. 91, 446.)**

Die mit Gallustinte geschriebenen unleserlich gewordenen Schriftstücke lassen sich nach **E. v. Bibra, Journ. f. prakt. Chem. 17, 88** wieder herstellen durch Überpinseln der Schrift mit Schwefelammonium und Waschen und Trocknen des Papieres zwischen Fließpapier oder noch besser durch Überstreichen mit einer wässerigen, konzentrierten Tanninlösung, Abspülen mit Wasser und Trocknen bei 60—70°.

Zur Rückfärbung abgeblaßter oder erloschener Schriftzeichen von Eisentinten auf Papier, Pergament oder anderen Schreibstoffen behandelt man den Schriftträger zuerst mit dem bekannten **Ebert**schen Palimpsestenreagenz und einem Oxydationsmittel, und bildet sodann in den Schriftzeichen eine der ursprünglichen Tintensubstanz ähnliche Eisenverbindung durch eine fermentierte Lösung von Gallussäure allein oder in Verbindung mit Gerbsäuren oder Gerbstoffen neu, worauf man diese Eisenverbindung durch eine Beize in Form einer basischen Aluminiumverbindung stabilisiert und evtl. gleichzeitig den Schriftträger z. B. das Pergament durch Pflanzenschleime mit oder ohne Formaldehydzusatz festigt. **(D. R. P. 255 448.)** Durch die Vorbehandlung der Schriftstücke mit **Ebert**schem Reagenz wird jede Spur von Eisen aus den Schriftzügen gefällt, so daß dieses sich nicht mehr zu lösen vermag und das Fließen der Schriftzüge vollkommen beseitigt wird. Durch die folgende Oxydation der entstehenden Eisen-Schwefelverbindung erhält man dann durch Umsetzung mit den Fällungsmitteln sehr haltbare Tintenschriftzüge, die sich auch durch starke Reagenzien nicht verändern lassen. Über das **Ebert**sche Palimpsestenreagenz siehe **Ebert, Zur Handschriftenkunde 1825, 84.**

Die vor Jahrzehnten zu verschiedenen betrügerischen Effekten angewendete Tinte aus Jodstärke, die nicht haltbar ist, läßt sich auch nach völligem Verschwinden durch Behandlung des Papiers mit Joddämpfen oder auch mit einer Lösung von Jod in Jodkalium wiederherstellen.

Zur Sichtbarmachung einer künstlich entfernten Schrift, die mit einer freie Schwefelsäure enthaltenden Tinte geschrieben wurde und eine gewisse Altersgrenze nicht überschritten hat, bestreicht man die radierte Stelle vorsichtig mit einer 4proz. wässerigen Silbernitratlösung, trocknet bei 50° vollständig ein und beobachtet nun im Sonnenlicht den fortschreitenden Bräunungsvorgang. An den Stellen, die radiert wurden, tritt schnelle Zersetzung des Silbernitrates ein und die Schrift kommt zum Vorschein und zwar geschieht dies unter dem Einfluß der katalytisch wirkenden Schwefelsäure, die tiefer eindringt als die Rasur gehen kann. Die Fälscher überstreichen daher radierte Stellen mit verdünnter Kalilauge, wodurch jede Spur der Schrift verloren geht. Unter den genannten Bedingungen kann man auch Schriften nachweisen, die längere Zeit mit einem anderen Papier, z. B. einem Briefumschlag, in Berührung gestanden sind und selbst in Verlust gerieten. Auch in diesem Falle tränkt man den unsichtbaren Abdruck der mit schwefelsäurehaltiger Anthracen-, Alizarin- oder Eisengallustinte ausgeführten Schriftzüge, wenn sie nicht zu alt waren, also den Briefumschlag mit 4proz. Silbernitratlösung und setzt ihn nach raschem Trocknen dem Sonnenlichte aus. Die geringen Spuren Schwefelsäure, die in dem aufgelegten Papier zur Wirkung gelangen, beschleunigen den photochemischen Prozeß, so daß die Schriftzüge wieder lesbar werden. **(Erf. u. Erf. 1920, 19.)** Vgl. **W. Hainikirsch, Z. z. Unters. d. Nahr. u. Genußm. 1917, 74.**

In einer interessanten Arbeit beschreibt **F. Carré, Dingl. Journ. 193, 260** die Mittel zur Erkennung des annähernden Alters einer mit gewöhnlicher eisenhaltiger Tinte geschriebenen Schrift. Man kann nach dem Verfasser durch Auflegen ungeleimten, mit etwa 8proz. Salzsäure getränkten Papieres auf die zu untersuchende Schrift durch bloßes Kopieren in der Presse feststellen, ob die Schrift etwa 10 Jahre oder 30 Jahre alt ist, da in ersterem Falle wegen der noch nicht weit fortgeschrittenen Veränderung der Eisensalze gute Kopien erhaltbar sind, während alte Schrift kaum mehr Spuren an das salzsäurehaltige Papier abgibt. Umgekehrt wird eine bis zu 10 Jahren alte Schrift durch Waschen mit verdünnter Salzsäure verschwinden, während eine 30 Jahre alte Schrift noch nach 14tägiger Behandlung mit Salzsäure lesbar bleibt.

Bei Schreibmaschinenschrift sind Identitätsnachweise nur sehr schwer zu führen, da ein und dieselbe Type, wie aus mikrophotographischen Aufnahmen hervorgeht, je nach der Struktur des Farbbandes und des Papieres sehr verschiedene Abdrücke liefern kann **(F. Hansen, Erf. u. Erf. 1919, 471.)**

198. Tintenschrift-, Stempelfarbfleckenentfernung. Radiergummi (-ersatz).

Über Tintenfleckentfernung aus Geweben siehe **Bd. II [343].**

Die Schrift eines Schreibmittels läßt sich um so leichter und spurloser vom Papier entfernen, je kräftiger die Oberflächenleimung und je dichter demnach die Papieroberfläche ist. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich für die Anfertigung wichtiger Schriftstücke nur schwachgeleimtes Papier zu benützen, in das die Tinte besser eindringen kann. Anders ist es bei Pergamentpapier von dessen sehr dichter Oberfläche die Schriftzüge ohne Zerstörung des Papieres überhaupt nicht entfernt werden können, da die Tintenschrift auf dem Pergamentpapier nur sehr langsam trocknet und daher Zeit hat, tief in sein Inneres einzudringen. Schreibmaschinenschrift läßt sich im allgemeinen ebenso schwer, häufig noch schwerer entfernen als Tintenschrift. Das Überziehen von Schriftstücken mit Zaponlack ist nicht geeignet, Schriftzüge gegen Fälschungen wirksam zu sichern. **(H. Frederking, Mitt. d. Materialprüfungsamtes 31, 195.)**

Nach **A. Vogel (Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 414)** eignet sich eine alkoholische Zinnsalzlösung (100 Tl. Sprit lösen 120 Tl. des Salzes) mit überschüssigem Salz als milchige Flüssigkeit zur völligen

Entfernung auch sehr alter Rost- und Tintenflecke aus Papier und Geweben. Vgl. **Hörmann, ebd. 1861, 156.**

Um zu Verschleierungs- und Fälschungszwecken erzeugte Tintenflecke so zu entfernen, daß die darunterliegende Schrift wieder lesbar wird, bestreicht man den Fleck mit dünner Oxalsäurelösung, bis er so blaß wird, daß die unter ihm befindlichen Zeichen hervorzutreten beginnen, wäscht dann mit reinem Wasser und trocknet das Schriftstück. (**J. Trapp, Polyt. Notizbl. 1870, Nr. 18.**)

Nach **A. P. 878 689** mischt man zu demselben Zweck 1 Tl. Leinöl, 8 Tl. Alkohol, 2 Tl. Glycerin, 1 Tl. Oxalsäure, 3 Tl. Wasser und $^1/_{15}$ Tl. Kreolin.

Ein für alle Gallus- und Campechetinten verwendbares Radierwasser besteht nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 478,** aus einer Lösung von 80 g Oxalsäure und 20 g Natriumhyposulfit in 1 l Wasser. Man läßt die Flüssigkeit mehrere Sekunden einwirken, wiederholt die Behandlung evtl. und trocknet schließlich mit reinem Fließpapier ab. Ein anderes Radierwasser besteht aus einer filtrierten Lösung von Chlorkalk in Wasser.

Antifer, ein Mittel zum Entfernen von Tintenflecken oder Rostflecken wird nach **Hager, Pharm. Zentrh. 1886, 84,** hergestellt durch Verschmelzen von Oxalsäure und Alaun bei 120°; man gießt aus der Masse Stangen, die man mit Stanniol umhüllt.

Zur Herstellung eines Radiermittels von Art des Handelsproduktes „Tintentod“ versetzt man nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 1118,** 30 g Chlorkalk, der mit 200 ccm Wasser angeschlemmt wurde, mit 25 g calcinierter Soda, fügt noch 10 g Oxalsäure hinzu um die Wirkung zu verstärken, filtriert und bewahrt die Masse in braunen Flaschen auf. Encrivore, ein Mittel zum Entfernen von Gallustintenflecken besteht aus einer Lösung von 3 Tl. Oxalsäure in 20 Tl. Wasser und 50 Tl. Alkohol.

Ein Tintenentfernungsmittel wird nach **A. P. 878 662** aus 70 Tl. Essigsäure, 29 Tl. Salpeteräther und je $^1/_2$ Tl. Glycerin und Schwefelkohlenstoff hergestellt.

Zur Entfernung von Zeichentusche aus Pausleinen bedient man sich einer aus Alkohol, Salicylsäure und Chlor bzw. Hypochloriten bestehenden Mischung mit der man die Zeichen betupft, worauf man die Stellen, solange sie noch feucht sind, mit Watte oder einem Schwämmchen abreibt, bis die Tusche vollständig verschwunden ist. (**D. R. P. 289 906.**)

Zur Entfernung von Tintenflecken aus farbigen Zeugen, deren Farbstoffe durch Chlorkalk oder Oxalsäure, also durch die gewöhnlichen Tintenentfernungsmittel zerstört werden, bedient man sich nach **R. Böttger, Dingl. Journ. 205, 176,** am besten einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natron.

Zur Beseitigung von mittels Oxalsäure unter Zusatz von Citronensäure oder Zinkstaub nicht entfernbaren Flecken von Eisengallustinte erster Klasse aus Baumwollgeweben überpinselt man die Flecke mit Normalpermanganatlösung, wäscht nach einigen Minuten aus, entfernt den Braunstein mit Natriumthiosulfat und Citronensäure und wäscht abermals. (**Gerhardt, Zeitschr. f. angew. Chem. 33, 32.**)

Dullo beschreibt in **D. Ill. Gew.-Ztg. 1862, Nr. 36,** seine Versuche zur Entfernung von mit Tinte geschriebenen Schriftzeichen von Papier, so besonders die Bleichung mit Ozon, mit unterchlorigsaurem Natron (besonders für Alizarintinte geeignet) usw.

Zur Entfernung jeder Art Tintenschrift kann man sich einer 3proz. Wasserstoffsuperoxydlösung bedienen, während Schreibmaschinenschrift gegen diese Art der Oxydation beständig ist, wohl aber durch Reduktionsmittel, wie z. B. schweflige Säure, entfernt werden kann. Unveränderliche Schriftstücke können demnach nur mit einer Tinte geschrieben werden, die feinverteilten Kohlenstoff enthält. (**D. L. Dott,** Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 30, 52.**)

Zur Entfernung von Schreibmaschinenfarbflecken aus den grauen Segeltuchdecken von Bureaubüchern löst man das Fett aus der Farbe nach **Techn. Rundsch. 1911, 99,** durch Auflegen einer Paste aus Benzin und gebrannter Magnesia, behandelt den Fleck dann mit Eau de Javelle und wäscht die verblichene Farbe mit etwa 1 proz. Essigsäure und schließlich mit einer wässerigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron aus. Sämtliche Lösungen dürfen nur stark verdünnt angewendet werden, da sonst das Gewebe leidet, auch empfiehlt es sich hier, wie in allen Fällen der Fleckenreinigung, ähnliche Flecke erst künstlich zu erzeugen und die Wirksamkeit der Lösungen an ihnen zu erproben. — Vgl. **Bd. II [842].**

Das Entfernen der Stempelfarben ist je nach dem verwendeten Farbstoff mit mehr oder minder großen Schwierigkeiten verknüpft. Im allgemeinen verfährt man nach **Techn. Rundsch. 1908, 378,** in ähnlicher Weise wie bei der Entfernung von Schreibmaschinenfarbflecken. (Siehe oben.)

Über Speckgummi und die Fabrikation dieser weichen, zum Radieren besonders geeigneten Masse siehe **Gummiztg. 27, 1094.**

Den für Radierzwecke dienenden weißen Faktis [51] erhält man nach **Gummiztg. 26, 245,** aus Rüböl und der nötigen Menge Chlorschwefel ohne Zusatz von Benzin. Um dem so erhaltenen Produkte, das Bleistiftstriche ausgezeichnet entfernt, die Porosität zu nehmen (die Porenbildung wird durch die abgespaltene Salzsäure verursacht), setzt man dem Rüböl vor der Verarbeitung 1—2% Magnesia usta oder gebrannten Kalk zu. Um dem Radiergummi ferner größere Festigkeit und höhere Schärfe zu geben, füllt man die Masse mit Schwerspat oder Kreide bzw. Bimsstein. Auch aus reinem, weißem Faktis und 6% Schwefel wird ein guter Radiergummi erhalten. Über die Unschädlichkeit von Radiergummi aus Faktis siehe **Gummiztg. 29, 831.**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 8,** erhält man künstlichen Radiergummi durch Vermischen von 10 Tl. Talkum, 70 Tl. Bimsstein, 10 Tl. Sandarak, 5 Tl. Dextrin, 5 Tl. Tragant und so viel Gummischleim, daß eine formbare Masse entsteht.

Nach **D. R. P. 201 965,** wird ein Radiermittel hergestellt durch Vermischen von 3 Tl. russischem Leim, 4 Tl. Glaspulver, 3 Tl. Schwerspat und 15 Tl. Faktis. Die getrocknete Masse wird bei 120° in Formen gepreßt.

Zur raschen Beseitigung von Tintenflecken verwendet man nach **D. R. P. 22 513** Papierblätter, die zuerst durch eine alkoholische Lösung von Oxalsäure und dann durch geschmolzenes Paraffin oder Wachs durchgezogen werden.

Zur Herstellung eines Radiermittels verknetet man mit Magnesiumchlorid-, Calciumchlorid- oder Zinkchloridlauge aufgeschlossene Stärke unter Zusatz irgendeines Schleifmittelpulvers (Glasmehl, Sand) mit Holzschliff zu einem Teig, den man in Formen preßt. **(D. R. P. 301 958.)**

Über Verwendung von Radiergummiabfällen aus Kautschuk und aus einem Gemenge von Kautschuk mit weißem Faktis als Füllmaterial für Vollgummiartikel, Dichtungsklappen, Schnüre, Schläuche usw. siehe **Gummiztg. 26, 1819 u. 1971.**

Zur Herstellung waschechter Stempelfarben für Radiergummi verwendet man nach **Techn. Rundsch. 1908, 459,** entweder eine wässerige Lösung von Silbernitrat oder man bildet durch Aufpressen eines Gemenges von salzsaurem Anilin und Kaliumbichromat oder Kupfersulfat Aninilinschwarz, wobei sich die Intensität der schwarzen Färbung in beiden Fällen erst an der Luft und im Lichte entwickelt, doch kann man auch Lösungen von Teerfarbstoffen in Wasser unter Zusatz von Glycerin, Alkohol, Essig- oder Oxalsäure aufdrucken.

199. Wasser-(Stock-)fleckenentfernung. Kupferstiche reinigen.

Wasserflecken, die auf dem Papier eingetrocknet sind, beheben die Leimung dieser Stelle ebenso, wie die Entfernung von Tintenflecken mit einem Radierwasser verursacht, daß die nachträglich aufgebrachten Schriftzüge auf diesen Stellen verlaufen. Es empfiehlt sich nach **Techn. Rundsch. 1905, 245,** so verändertes Papier mit stark verdünntem Spirituslack zu bestreichen und trocknen zu lassen, wodurch das Papier wieder eine Art Harzleimung erhält, so daß ein Verfließen der Tinte an diesen Stellen verhindert wird.

Das Entfernen von Wasserflecken von Bildern auf Gipswänden ist sehr schwierig ausführbar. In **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 86,** wird empfohlen, die Flecken mit reinem, spiritushaltigem Wasser abzuwaschen, trocken zu reiben oder durch Auslegen von Löschblättern zu trocknen und mit Caseinfarben auszubessern. Auch ein Gemenge von geschlagenem Eiweiß und destilliertem Wasser soll sich zu diesem Zwecke eignen. Oder man reibt die Flecke mit reinem Wasser ab, läßt evtl. eine Nachbehandlung mit Lack und Spiritus folgen und überdeckt die Stellen mit einer mageren Lackfarbe.

Nach **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 112,** reinigt man Stahlstiche vom Staub durch Abreiben mit weichem Brot, während man gelbe Flecke oder Wasserränder mit Chlorwasser befeuchtet und in diesem Zustande die Blätter einige Stunden dem direkten Sonnenlichte aussetzt. Zuletzt wäscht man sie mit reinem Wasser und trocknet sie zwischen ungeleimtem Papier.

Oder man gießt eine filtrierte Lösung von 180 g Chlorkalk in $^1/_4$ l Wasser auf eine glatte Platte, legt den zu reinigenden Kupferstich mit der Bildseite nach unten auf und bringt das Bild nach etwa $^1/_2$ Stunde in eine Lösung von 30 g Schwefelsäure in 1 l Wasser, worauf man abspült, gut neutral wäscht und das Blatt zwischen Fließpapier trocknet. **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 405.**

Wasserfleckige Kupfer- oder Stahlstiche werden vor der Chlorkalk- oder Hypochloritbleiche an jenen Stellen mit 20proz. Oxalsäurelösung getränkt und dann ausgewaschen. Die weitere Behandlung mit Chlorkalklösung und Salzsäure beschreibt **Hayes** in **Dingl. Journ. 169, 272.**

Um aus Kupferstichen oder Lithographien Stock- und Fettflecke zu entfernen, legt man sie, mit Wasser befeuchtet, Druck nach oben, auf eine gleichmäßig auf Löschpapier ausgebreitete Mischung von Kreide, weißem Bolus und Bleiweiß, bedeckt die obere Seite des Kupferstiches mit feuchtem Löschpapier, siebt obige Mischung im trockenen Zustande auf, bedeckt mit starkem, weißem Papier, befeuchtet es mit einem Schwamm und plättet das Ganze mit einem Plätteisen trocken; hierauf wird der Kupferstich, die Lithographie oder das Druck- und Schriftwerk mit Wasser abgespült und, fast trocken, einigemal mit etwas Schwefeläther behandelt. Wenn die ganze Manipulation richtig ausgeführt wurde, ist der vorher stock- und fettfleckige und vergilbte Druck von einem weißen, neuen nicht zu unterscheiden. **(Polyt. Zentrh. 1861, Nr. 42.)**

Das Bleichen von stockfleckigen Kupferstichen oder Dokumenten mittels der aus zum Teil mit Wasser übergossenem Phosphor entwickelten ozonhaltigen Dämpfe ist in **Polyt. Zentrh. 1860, 80** beschrieben.

Zum Reinigen von Kupferstichen überstreicht man die Vor- und Rückseite nach **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 121,** wiederholt mit einer wässerigen 4proz. Lösung von kohlensaurem Ammon, spült jedesmal mit klarem Wasser ab, bringt dann die Bögen in Wasser, dem man etwas Weinessig beigesetzt hat, spült abermals und bleicht schließlich in einer Auflösung von etwas Chlorkalk in Wasser. Die in der Sonne getrockneten Kupferstiche erscheinen dann, ohne daß der Druck irgendwie gelitten hat, vollkommen klar und weiß.

Nach **Techn. Mitt. f. Mal. 28, 188,** reinigt man alte Radierungen und Stiche am besten auf folgende Weise: Das Blatt wird zur Entfernung von Fett- und Schmutzflecken zunächst einige Stunden in einer flachen Schale mit Benzin übergossen stehen gelassen, worauf man den Stich an der Luft trocknen läßt und mit einer weichen Bürste abbürstet. Evtl. folgt dieser Behandlung noch ein Bad mit einer schwachen Sodalösung, die man nachträglich natürlich vollständig durch Spülen mit reinem Wasser entfernen muß. Braune Stock- oder Farbflecken entfernt man in einem Bade, das aus 1 Tl. Wasserstoffsuperoxydlösung und 2 Tl. Wasser besteht. Man läßt das Blatt, mit dieser Flüssigkeit bedeckt, mehrere Stunden am besten im Sonnenlicht stehen, wiederholt das Verfahren evtl., läßt abtropfen, trocknet das so gereinigte Blatt zwischen mehreren Lagen dickem Fließpapier und beschwert mehrere Tage.

Die durch Schimmelpilzwucherungen auf alten Drucken erzeugten braunen Flecken sind durch sehr verdünnte Thymollösungen evtl. unter Zusatz anderer milder Bleichflüssigkeiten entfernbar, während durch Öl oder Firnis hervorgebrachte Flecken sich durch Behandlung mit Pyridin beseitigen lassen. **(Chem.-Ztg. 1922, 571.)**

200. Zeichnungen (Aquarelle, Temperabilder) fixieren.

Zum Schutze alter Handschriften verwendet man nach **„Bayr. Ind.- u. Gew.-Bl. 1911, 107,** besser Cellitlösung statt des bisher verwendeten Zaponlackes, nach **Ding. Journ.** 208, **235,** eine Lösung von Guttapercha in Äther.

Nach **Papierztg. 1881, 961,** empfiehlt es sich, zum Fixieren von Zeichnungen einen Lack anzuwenden, der aus 40 g einer Lösung von 30—40 g Dammar in 180 g Aceton und aus 30 g dickflüssigem Kollodium besteht.

Zur Herstellung eines Bleistift-Fixierpapieres, auf dem die mit dem Stifte gemachten Zeichnungen durch bloßes Erwärmen über einer Ofenplatte fixiert werden, benetzt man das Papier nach **Lenk, D. Ind.-Ztg. 1878, 367,** in angewärmtem Zustande vorsichtig mit einer warmen Lösung von gebleichtem Harz in Alkohol, trocknet sofort durch einen warmen Luftstrom und rauht das so mit einem Harzüberzug versehene Papier evtl. vor Ausführung der Schriftzeichen durch Einreiben mit feinem Harzpulver an.

Das **Loriot**sche Fixiermittel für Zeichnungen besteht nach **Techn. Rundsch. 1907, 108,** aus einer sehr dünnen Lösung von Hausenblase in kochendem Wasser, die man mit dem gleichen Volumen reinem Spiritus versetzt und mit dem Fixierröhrchen aufstäubt. Dieses Fixativ hat im Gegensatz zu Kollodium den Vorteil, völlig glanzlos einzutrocknen, ebenso ist diese Methode des Fixierens auch jener mit abgerahmter Milch vorzuziehen, da häufig trotz sorgfältiger Abrahmung doch noch Fettbläschen in der Milch vorhanden sein können.

Auch ein Gemisch von Leimlösung, Alaun und Bleizucker eignet sich zum Fixieren von Zeichnungen. **(D. Ind.-Ztg. 1868, Nr. 3.)**

Zur Herstellung eines Fixativs löst man nach **D. R. P. 113 915** 25 g reines, fettfreies Casein in 250 g einer gesättigten, wässerigen Boraxlösung bei 20° und gießt nach einigen Tagen diese Lösung in 800 ccm absoluten, acetonfreien, evtl. spiritus- oder ätherhaltigen Methylalkohol. Die milchige Flüssigkeit klärt sich nach etwa 20 Tagen, worauf man von dem Bodensatz dekantiert.

Nach **D. R. P. 218 313** bedient man sich zum Fixieren von Pastellfarben statt der alkoholischen Hausenblaselösungen einer Lösung von Gelatine in destilliertem Wasser und 96 proz. Alkohol. Die Farben werden dadurch nicht dunkler und haften sehr fest auf dem Malgrunde.

Um Kollodiumüberzügen auf Bildern, Zeichnungen, Photographien u. dgl. eine matte Oberfläche zu geben, setzt man der Kollodiumlösung nach **D. R. P. 168 124** Xylol oder ähnliche Kohlenwasserstoffe zu.

Zur Fixierung von Pastellmalereien fertigt man diese nach **D. R. P. 223 441** auf einem Malgrunde an, der mit einer wässerigen Gelatinelösung überzogen und getrocknet ist. Nach Fertigstellung des Bildes wird das Papier auf der Rückseite mit Wasser angefeuchtet und ebenfalls rückseitig erwärmt, so daß die aufgequollene Gelatine sich fest mit der Farbe verbindet und ein Verwischen des Bildes nach dem Trocknen nicht mehr möglich ist.

Die Farbenfrische von nachgedunkelten Aquarellbildern kann wieder hergestellt werden, wenn man sie unter Zuhilfenahme eines gewöhnlichen Fixatzerstäubers mit einer 10—12 proz. (Vol.-%) Wasserstoffsuperoxydlösung leicht besprengt. Es muß darauf geachtet werden, daß bei möglichst geringem Flüssigkeitsverbrauch für genügend feine Zerstäubung Sorge getragen wird. **(M. Freund, Chem.-Ztg. 1918, 81.)**

Zum Fixieren und Schwärzen von Bleistiftaufzeichnungen auf Papier setzt man die Schriftstücke zwischen Metallplatten oder Metallwalzen in angesäuertem Wasser unter der Einwirkung von Schwachstrom oder Lichtleitungsstrom der Einwirkung wässeriger Elektrolyse aus. **(D. R. P. 317 444.)**

In **Techn. Mitt. f. Mal. 28, 189,** empfiehlt **Dörner,** zum Firnissen von Temperabildern ein verschmolzenes Gemenge gleicher Teile Wachs und Terpentin zu verwenden oder eine Lösung von 100 g Schellack, 5 g Ricinusöl und 4 g Alkohol. Oder man kann die Farbschicht auch, um sie wasserunlöslich zu machen, mit einer wässerigen, 4 grädigen Formaldehydlösung vorbehandeln, dann eine 6 grädige Gelatinelösung kalt aufstreichen und schließlich mit einem Dammar- oder Mastixfirnis überdecken.

Nach einer Art Stereochromieverfahren lassen sich nach **J. Ortlieb, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1859, 209,** Pastellfarben mit Wasserglas dadurch fixieren, daß man auf ein dickes, geleimtes,

auf der Rückseite mit Wasserglas getränktes Papier Farben aufbringt, die durch die Silicate fixiert werden. Diese Art der Malerei gibt Bilder, die gegen die verschiedensten Einflüsse mechanischer und chemischer Art sehr widerstandsfähig sind.

Zum Fixieren von Zeichnungen bedient man sich nach **D. R. P. 140 579** einer Lösung von Dammarharz und Kautschuk in Benzin und Chloroform, der man eine geringe Menge Wasserglaslösung hinzufügt, wodurch eine neutrale Suspension entsteht. Das Wasserglas verhindert das Verlaufen des Überzugmittels und erhält die Beständigkeit der entstehenden Deckschicht, so daß sie nicht abblättert und keine Risse erhält.

Wasserbindemittelfarben.

201. Allgemeines über Wasserglasanstriche und Stereochromie.

Die vielfache Anwendbarkeit des Wasserglases, besonders zur Steinmalerei, als Bindemittel für Farben, wurde zuerst von **Kuhlmann, Dingl. Journ. 81, 133,** erkannt und seine ersten Versuche hatten von vornherein den Zweck, die üblichen öligen Farbenbindemittel beim Auftrag von Farben auf Steine durch konzentrierte Auflösungen von kieselsaurem Kali zu ersetzen. Die interessanten Arbeiten **Kuhlmanns, Creuzburgs, Artus** und vieler anderer Autoren, die sich mit der Verwendung des Wasserglases beschäftigten und schon damals seine wertvollen Eigenschaften erkannten, können hier nur erwähnt werden. Es sei jedoch hervorgehoben, daß alle Verfahren der Malerei mit Wasserglasfarben auf Stein und Holz, die Verwendung des Wasserglases als Seifenzusatz, zur Bereitung eines durchscheinenden Papieres, zum Appretieren von Geweben, als Flammenschutzmittel, zur Herstellung künstlicher Steinmassen usf. schon in den Jahren vor 1860 vollständig erkannt waren, und daß die modernen, zum Teil patentierten Methoden, wenn nicht, wie sich häufig aus dem Wortlaute der Vorschriften ergibt, Nachahmungen, so doch im besten Falle nur Verbesserungen meistens unwesentlicher Art sind. Es sei diesbezüglich verwiesen auf den Wasserglaskitt von **Jonas, Dingl. Journ. 142, 214,** die Tonwarenglasur mit Wasserglas als Zusatz, von **J. Riederer, Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1834, 4,** vgl. **1839, 750,** die Arbeiten von **Liebig, Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1857, 4,** die Verwendung des Wasserglases in der Druckerei nach **W. Grüne** in **Polyt. Zentr.-Bl. 1855, 144, 1099, 1305, 1309** u. **1856, 172, Creuzburgs** Wasserglasanstriche, **Dingl. Journ. 144, 292,** die Behandlung von Papier mit Wasserglasanstrichen, **Dingl. Journ. 146, 155** usw.

Über Wasserglasmörtel und Wasserglasanstriche siehe auch **H. Wagner, Hess. Gew.-Bl. 1872, 230.**

Wasserglasanstriche können in keinem Falle Ölanstriche ersetzen, da sie nicht glänzen und auf vielen Unterlagen nicht haften. Das Hauptverwendungsgebiet des Wasserglasüberzuges bleibt demnach die Herstellung von Anstrichfarben für nicht zu altes und nicht zu oft gestrichenes Mauerwerk. **(Farbenztg. 1917, 435.)**

Als Bindemittel für Außenanstrichfarben kommt das Wasserglas, wenn es mit den Farben keine chemische Verbindung eingeht, jedenfalls nicht in Betracht, wohl aber für Innenanstriche besonders dann, wenn es sich um Erhöhung der Feuersicherheit handelt. Streichfertige Silicatmischungen, in denen das Wasserglas mit den Farben chemisch reagiert, sind auch nur dann für Außenanstriche verwendbar, wenn man die Umsetzungen möglichst verlangsamt, was durch Anwendung festen Wasserglases erreicht wird.

Wasserglasfarben für Fassaden, Wände, Holzbauten jeder Art sind am besten auf trockenem magerem, mehrfach mit verdünnter Wasserglaslösung überstrichenem Zement-, Gips- oder Kalkverputz in mehreren Anstrichen nach jedesmaligem Trocknen dünn aufzutragen. Bei Vermischung des Wasserglases mit Farben rührt man diese mit wenig Wasser zu einem Brei und setzt dann das Wasserglas zu. Geeignete Farben sind u. a.: für Weiß: Zinkweiß und Bleiweiß, für Schwarz: Ruß, Elfenbein und Knochenschwarz, für Grün: Chromoxydgrün, Ultramaringrün, für Blau: Ultramarinblau, Kobaltblau, für Rot: Chromorange, Chromrot, für Gelb: Cadmiumgelb, Terra di Sienna. Da die zinkhaltigen Farben und das Bleiweiß bei längerem Stehen hart werden, so dürfen von diesen Farben nur solche Quanten gemischt werden, die in kurzer Zeit verstrichen werden können. Nach anderen Angaben sind Bleiweiß und Kalk mit Wasserglas zusammen überhaupt nicht anwendbar, da sie im Moment des Vermischens schon erhärten und keine streichfähigen Massen liefern, wohl aber geben Kreide, Graphit und Bronze in Verbindung mit Wasserglas hervorragend dauerhafte, gefärbte Anstriche. **(Industrieblätter 1873, Nr. 50,** vgl. dagegen **ebd. 1871, 270.)** Unter oder auf Ölfarbe lassen sich Wasserglasanstriche nicht verwenden, weil das Wasserglas die Ölfarbe verseift. Es kommt übrigens nur Kaliwasserglas in Betracht, da Natronwasserglas zu Ausblühungen neigt. **(Farbenztg. 1912, 2636.)**

Hervorgehoben sei, daß die meisten kalkbeständigen Farben zugleich auch wasserglasbeständig sind. Man teilt diese Farbstoffe nach ihrer verschieden großen Verdickungsfähigkeit durch Wasserglas in 3 größere Gruppen ein, und zwar verdicken Bleiweiß, Zinkweiß, Kreide und Schwerspat schnell, etwas langsamer Chromrot, Chromgelb und Mennige und sehr langsam die Ocker- und Eisenfarben, Ruß, Ultramarin, Smalte, Cadmium- und Chromoxyd, Chrombaritgelb und Knochenschwarz. Das Dickwerden der Farbe läßt sich verzögern durch Zusatz von Mehl oder Stärkekleister, Dextrin, Leimwasser usw., ehe man das Wasserglas zusetzt. **(Farbe und Lack 1912, 355.)**

Zur Färbung des Wasserglases in Substanz kann man ebensowohl alkalifeste, möglichst leuchtende anorganische Farben, von denen eine Anzahl in **Techn. Rundsch. 1909, 568,** zusammengestellt sind, verwenden, als auch eine beschränkte Zahl lichtechter alkalifester Teerfarbstoffe, wie z. B. die Benzolichtfarben Rot und Gelb 4 GB extra, Brillantechtblau 4 G und Brillantbenzoviolett B. Pariserblau und Bleifarben, ebenso wie alle organischen Farben und Farblacke aus Pflanzenfarbstoffen dürfen zum Färben von Wasserglasanstrichen nicht verwendet werden.

Über Herstellung und Verbesserungen der Wasserglasfarben siehe **Dingl. Journ. 219, 373;** vgl. **Farbe und Lack 1913, 108.**

Über Wandmalerei (Fresko-, Wachs-, Öl-, Email- und Stereochromiemalerei) siehe die heute noch lesenswerte Abhandlung in **Polyt. Notizbl. 1852, 161.**

Ebenso wie die Fixierung der Farben auf Steinen durch Wasserglas das erstemal von **Fuchs** im Jahre 1847 zur Anwendung gebracht wurde, war **Kuhlmann** derjenige, der das Wasserglas zuerst als Farbenbindemittel verwendete, so daß diese beiden Forscher die unmittelbare Anregung zu den später durch **Keim** in München zu großer Bedeutung gelangten Wasserglas-Freskomalereien gegeben haben. Aus der Lektüre der Originalarbeiten, besonders von **Kuhlmann,** geht unzweifelhaft hervor, daß den Forschern der fünfziger und sechziger Jahre des vorigen Jahrhunderts die Prinzipien der Wasserglasmalerei schon vollständig klar waren und daß die neueren Verfahren zum Teil nur unwesentliche Verbesserungen dieser alten Ideen sind. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 1138.)**

Im **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1871, 152,** bespricht **G. Feichtinger** außer seinen eigenen Versuchen die verschiedenen Methoden zur Herstellung eines Malgrundes für Freskogemälde nach **N. v. Fuchs** und **Schlotthauer** (Erfinder der Stereochromie), **M. v. Pettenkofer** und **J. Schweitzer.** Weitere Ausführungen über die Anwendung von Wasserglas und Wasserglasfarben zur Herstellung von Freskogemälden nach dem Verfahren von **Schulze** finden sich in **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1873, 222.**

Die Stereochromie hat den großen Vorteil gegenüber der üblichen Freskomalerei, daß man die Arbeit beliebig unterbrechen kann, ohne befürchten zu müssen, durch Übermalung wenig haltbare Stellen zu erzeugen. Ferner lassen sich Stereochrombilder auch sehr gut restaurieren, ebendeshalb, weil man sie einfach mit frischer Farbe übermalen kann. Trotzdem wird das Verfahren nicht mehr ausgeführt, seit die von **Kaulbach** in Berlin in dieser Manier gemalten Fresken die Unvollkommenheit des Verfahrens ergaben, da sie nach allen Richtungen Risse bekamen. Vgl. **Dingl. Journ. 178, 66.**

Über Stereochromie und die Ausführung dieser Art von Malerei, ebenso wie über die **Keim**sche Monumentalmalerei siehe auch die Ausführungen in **Farbe und Lack 1912, 389 u. 397.**

In Deutschland konnte die Freskomalerei nicht aufkommen, wohl in erster Linie wegen der klimatischen Verhältnisse, die auch die Wasserglasdecke der Stereochromiebilder so ungünstig beeinflussen, daß die Gemälde zerstört werden. Eigentümlich ist, daß der Beginn der Zerstörung nach **A. Keim** von bestimmten Farben und zwar besonders vom Ultramarinblau, Umbra und Schwarz ausgeht.

202. Stereochromie, Ausführungsbeispiele.

Das Verfahren der Stereochromie wurde ursprünglich nach **D. R. P. 4815** folgendermaßen ausgeführt: Ein Putzmörtel, bestehend aus 66% scharfem Mauersand, je 16% Bimsstein und Magnesiumhydroxyd und der nötigen Menge Kalkmilch, wird 3mal mit konzentrierter Wasserglaslösung überstrichen, worauf man die Farben (Ocker, Zinkweiß oder alle anderen gebräuchlichen Mineralfarben) mit destilliertem Wasser, frisch gefälltem Kieselerde-Magnesia-Tonerdehydrat und etwas Glycerin und Ätzkali als Bindemittel aufbringt. Schließlich überstreicht man die Malerei 3—4mal (mit 6—8 Stunden Zwischenzeit) mit einer Flüssigkeit, die man erhält, wenn man 150 g frischgefälltes Kieselerdehydrat, 200 g Marmorpulver, 500 g Kaliwasserglas und starkes Ammoniak 6 Stunden lang kocht, nach 24stündigem Stehen die klare Flüssigkeit abzieht und als Fixierungsmittel verwendet. Vgl. das ähnliche Verfahren des **D. R. P. 3241.**

Ein weißer Malgrund für Stereochromie wurde z. B. nach **Farbe und Lack 1912, 405,** hergestellt durch Vermahlen von 2 Vol.-Tl. Flußspatmehl mit 1 Vol.-Tl. Quarz- oder Glasmehl, 1 Vol.-Tl. Zinkweiß und so viel Kaliwasserglas, daß eine Masse von Ölfarbenkonsistenz resultierte. Ein poröser Untergrund, auf den diese Masse aufgetragen werden soll, wird vorher einige Male mit Wasserglaslösung 1 : 6 überstrichen.

Um Zementgußstücke für stereochromatische Bemalung vorzubereiten, bestreicht man die Form innen mit einer Mischung von 30—50% reinem Zement und 70—50% fein gemahlenem Bimsstein und stampft dann die gewöhnliche Masse aus $^1/_3$ Zement und $^2/_3$ grobem Sand ein. Nach Entfernung der Form hält man die Stücke einige Tage feucht, verputzt evtl. entstandene Fugen mit derselben Mischung aus Zement und Bimsstein, die zum Ausstreichen der Formen benutzt wurde, wäscht die Oberfläche des Zementes mit verdünnter Salz-, Phosphor- oder Fluorwasserstoffsäure ab, trocknet, tränkt mit Wasserglaslösung und bemalt. Fixiert wird durch Übersprühen mit einer 2proz. Wasserglaslösung. **(D. R. P. 29 670.)**

Zur Herstellung haltbarer Malereien auf Mauerstuck, das ist ein Untergrund aus Marmorsand und Kalk im Verhältnis von 3 : 1, verfährt man nach **D. R. P. 74 339** folgendermaßen: Die

gut genäßte Unterlage erhält eine zweite und dann eine dritte Auflage, die aus Marmormehl, Kalk und den für den allgemeinen Farbengrundton geeigneten Farbpigmenten besteht (letztere können auch mit Leimwasser oder Milch angerührt beigegeben werden.) Auf diesen so hergestellten Grund malt man mit den für Fresko geeigneten Farben und einem Bindemittel, das aus einer gekochten Mischung von 90 Tl. Wachsseife und 10 Tl. Fettseife besteht und schwitzt die Farbe mit dem Wärmapparat in den Grund ein. Auf diese Weise entsteht eine in Wasser unlösliche Kalkseife, die die feste Verbindung der Farbe mit dem Grunde bewirkt.

Zur Befestigung von Kaliwasserglasfarben auf Kalkmörtelflächen tränkt man diese nach **D. R. P. 77 888** mit einer Lösung von Kaliumaluminat oder phosphorsaurem Kaliumaluminat oder Aluminiumsulfat. Man kann auch den Farben Aluminiumhydrophosphat beimengen, oder man kann schließlich trockenes Kaliwasserglas mit den Farben mischen, den Anstrich aufbringen und die gefärbte Fläche nachträglich mit einer Lösung der genannten Tonerdesalze überstreichen. In allen Fällen wird unlösliches Kalk-Kali-Tonerdesilicat gebildet.

Zur Herstellung wetterfester Wandmalereien wählt man nach **D. R. P. 82 047** zunächst einen Untergrundmörtel aus 3—4 Tl. Quarz- bzw. Marmorsand, 1 Tl. Portlandzement und Wasser, dem man für 100 Tl. 5—10 Tl. Bariumcarbonatpulver zufügt. Diesen Mörtel trägt man etwa 2 cm dick auf die Wand auf und versieht mit folgendem Malgrunde: 8,8 Tl. Kaolin, 58,9 Tl. eisenfreie Kreide oder Kalkspat, 27,4 Tl. 30grädiges Kaliwasserglas, 2 Tl. Glaspulver und 0,7 Tl. Schwefelnatrium werden gemahlen, in Stücke geformt und gebrannt, worauf das gemahlene Produkt mit etwa 8—10 Tl. Bariumcarbonat gemischt wird. Dieser Mischung setzt man, je nachdem, ob der Malgrund grobes oder feines Korn zeigen oder ob er geschliffen werden soll, Quarz oder Marmorsand in dem entsprechenden Verhältnisse zu. Das Pulver wird sodann mit Wasser angerieben und auf den Untergrund aufgetragen. Statt dieser Masse kann man als Bindemittel für den Malgrund auch ein Gemenge von 24 Tl. Kieselerde, 70 Tl. Kalk, 5 Tl. Tonerde und 1 Tl. Alkali wie oben beschrieben verarbeiten. Über dieses „Keimsche Verfahren" siehe näheres in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 618,** und in dem Buche von **Keim,** „Die Mineralmalerei", Leipzig und Wien 1881.

Der Vorläufer dieser Verfahren ist jenes des **D. R. P. 19 210.** Man verfährt in der Weise, daß auf einem Untergrunde aus einem Kalk-, Quarzsand- und Infusorienerdemörtel ein Malgrund aus 4 Raumteilen Quarzsand, 3,5 Marmorsand, 0,5 geglühter Infusorienerde und 1,5 dickem Kalkbrei aufgebracht wird. Nach dem Trocknen überstreicht man mehrere Male mit Kaliwasserglas, malt dann mit Erdfarben, die längere Zeit mit Kaliwasserglas behandelt worden waren und die man mit Tonerde oder Magnesiahydrat zu teigartiger Konsistenz angerieben hat. Das fertige Bild wird mit einer Lösung überstäubt, die man aus 2 l Kaliwasserglas, 1 l Ätzammoniak, 100 g Ätzkali und 120 g Marmorpulver nach Abgießen vom Rückstand erhält. Diese Fixierung muß 4—5 mal erfolgen, wobei die Flüssigkeit etwa 45° warm sein soll. Schließlich wäscht man das Gemälde mit kohlensaurem Ammoniak, dann mit Wasser und imprägniert mit einer Lösung von Paraffin in Petroläther. Nach **Zusatz D. R. P. 21 874** ist es zweckmäßig, diesen Farben ein Gemenge von Flußspat, Zinkoxyd, gepulvertem Marmor, Braunstein, Glas oder Bariumcarbonat zuzugeben.

Über ein anderes Verfahren der Freskomalerei siehe **G. Leuchs, Chem.-Ztg. 1911, 821,** und sein **D. R. P. 215 814.** Das Prinzip des Verfahrens beruht auf der Tränkung der auf dem Mörtelbewurf ausgeführten Malerei mit Erdalkalioxyden.

Nach **D. R. P. 243 832** ist es besser, die das Farbenpigment und die das Wasserglas enthaltenden Anstriche gesondert aufzubringen, um zu verhüten, daß eine vorzeitige Verbindung der Kieselsäure des Wasserglases mit dem Farbenpigment oder mit dem Untergrunde eintritt. Die Anstrichmasse erhält einen Zusatz von Chlorbarium und Glaubersalz und ferner eine Beimengung von Bleioxyd und Glycerin, um innerhalb der Anstrichschicht eine die entstehenden Hohlräume ausfällende Bariumsulfat- bzw. eine das Abblättern und die Rißbildung verhindernde Bleiglyceratfällung zu erzeugen.

Zur Übertragung ineinanderlaufender Farbenschichten, z. B. marmorartiger Muster auf Wandverkleidungen mit einem biegsamen Prägestempel, der die Farben auf seiner für Farbbindemittel undurchlässigen Oberfläche aufgetragen erhält, werden die Farben zur Erzielung der gewünschten Farbwirkung mit einer dicken Schicht von Bindemitteln ineinandergearbeitet, worauf man den Stempel mit dem Farbengemisch gegen die mit saugendem Material überzogene Wandfläche legt und das Farbgemisch durch Streichen der Rückseite des Farbmischungsträgers auf die Wand überträgt. **(D. R. P. 296 886.)**

203. Wasserglasanstriche.

Das sog. Steinzinkoxyd, eine Anstrichmasse, bestand aus geröstetem und gemahlenem Galmei und Wasserglas. **(Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 18, 58.)**

Zum Schutze von Ziegelbauten, Mauerwerk oder Kunstholz verfährt man auf nachfolgende langwierige, jedoch sicher zum Ziele führende Weise: Man überstreicht die Fläche mit einer erwärmten Lösung von 33 Tl. Wasserglas in 66 Tl. Wasser, möglichst mager, so daß die Flüssigkeit völlig aufgesaugt wird, läßt dann trocknen und wiederholt den Anstrich so oft, bis sich die Überzugsschicht rauh anfühlt. Man überstreicht nun mit einer Lösung gleicher Teile Wasser und Wasserglas ebenfalls dünn und so oft, bis die Schicht nach dem Trocknen matten Glasglanz zeigt. Die

auf diese Art überzogenen Mauern und Schornsteine widerstanden der Einwirkung der Atmosphärilien länger als 5 Jahre. **(Dingl. Journ. 167, 279.)**

Bei der Herstellung von Wasserglasanstrichen empfiehlt es sich nach **H. Creuzberg (Dingl. Journ. 144, 292)** die Farbkörper bloß mit Wasser und abgerahmter Milch zu gleichen Teilen anzurühren und für sich auf eine Unterlage von Wasserglasanstrich, bestehend aus 1 Tl. 33grädiger Wasserglaslösung mit 2 Tl. warmem Regenwasser verdünnt aufzustreichen. Nach dem Trocknen überstreicht man abermals mit Wasserglas usf.

Über die Herstellung eines auf kaltem Wege anwendbaren, emailartige Oberflächen liefernden Anstriches auf Stein, Metall und Holz, aus einer Lösung von Mineralsalzen, die mit Kieselsäure Silicate zu bilden vermögen, in Natronwasserglas mit einem Zusatz von Kieselsäure, siehe **J. Miller, Dingl. Journ. 178, 468.** Der Teig, den man so erhält, wird auf den betreffenden Gegenstand aufgetragen, worauf man trocknen läßt und mit einem Fixierungsmittel überstreicht, das aus einem durch doppelte Zersetzung wirkenden Salze besteht.

Ein ähnlicher Anstrich wird nach **D. R. P. 6083** hergestellt aus Flußspat- oder Kryolithpulver und Wasserglaslösung. Die Masse ist übrigens auch als Kitt und für Zwecke des Formgusses verwendbar.

Nach **D. R. P. 86 941** löst man zur Herstellung einer guten Wasserglasanstrichmasse 4 Tl. Borax und 4 Tl. Pottasche in 100 Tl. heißem Wasser und vermengt mit 100 Tl. Natronwasserglas.

Eine wetterfeste Maueranstrichfarbe besteht nach **D. R. P. 25 137** aus einem Gemenge von 20 Tl. kieselsaurem Kali, 10 Tl. Feldspat, 27 Tl. gefälltem Kieselsäurehydrat, 9 Tl. Kryolith, 15 Tl. natürlicher, durch Alkali leicht angreifbarer Silicate, 19 Tl. krystallinischem kohlensaurem Kalk und 50 Tl. Erdfarbe. Vor dem Gebrauch wird das Pulver mit dickem Ätzkalkbrei angerieben und aufgestrichen, worauf man den Anstrich trocknen läßt und zur Fixierung mit Wasser oder Kaliwasserglaslösung bestreicht.

Zur Herstellung einer Anstrichmasse von großer Widerstandsfähigkeit gegen Atmosphärilien, die auf vorgenäßte, natürliche und künstliche Steine aufgetragen wird, vermahlt man nach **D. R. P. 47 627** Doppelsilicate, die 10—12 Äquivalente Kieselsäure, 2,5—4 Tonerde und Eisenoxyd, 1,5—3 Kalk und Magnesia, 2—5 Natron und Kalk und 3—8 Wasser enthalten, mit der nötigen Menge eines Farbpulvers und rührt dieses versendbare Pulver vor dem Gebrauch mit Kalkmilch an. Ein solches Gemenge enthält z. B. 35 Tl. Natrolith, 15 Tl. Apophylit und 50 Tl. Farbpulver oder 15 Tl. Epidot, 35 Tl. Natrolith, 50 Tl. Farbpulver usw. Für hellere Farben müssen natürlich möglichst schwach gefärbte Zeolithe genommen werden oder man muß einen entsprechenden Zusatz weißer neutraler Stoffe (Flußspat, Kreide oder Kalkstein) geben. Ein Raumteil Zeolithfarbpulver braucht im allgemeinen 6 Raumteile 22grädiger Kalkmilch.

Als Anstrich für ungestrichenes Holz, Pappe, Metall, Mörtel eignet sich nach **D. R. P. 301 783** ein mit Erdfarben getöntes Gemisch einer 10proz. Kaliwasserglaslösung mit 5% 40proz. Kalilauge und 70% Schlämmkreide. Die Masse haftet auch auf Öl- und Harzanstrichen.

Zur Vermeidung des Ausblühens von Anstrichmassen, die aus Wasserglas und feuerfesten Materialien (Asbest, Glimmer) bestehen, soll man ihnen nach **D. R. P. 104 192** geringe Mengen von Tannin und Alaun zusetzen.

Um alkalihaltiges Wasserglas für Anstrichzwecke geeignet zu machen, wird es nach **D. R. P. 131 542** mit Kohlensäure behandelt, um das freie Alkali abzusättigen.

Zur Herstellung von Silicatanstrichen, die schon innerhalb 12 Stunden einen wasser- und wetterbeständigen Überzug auf dem angestrichenen Körper bilden, vermischt man Wasserglasfarben mit der wässerigen Lösung einer beim Erwärmen Kohlensäure abspaltenden Substanz, z. B. Natriumbicarbonat, das das freie Alkali des Wasserglases absättigt und beim Erwärmen der Mischung kurz vor ihrer Anwendung Kohlensäure abspaltet, die aus dem Wasserglas Kieselsäure abscheidet und so die Bildung einer trotz der Verdünnung sehr zähflüssigen, aber gut streichbaren Anstrichmasse bewirkt. **(D. R. P. 294 330.)**

Zur Herstellung von teerhaltigen Anstrichfarben vermischt man kieselsäure- und glashaltige Füllstoffe nach **D. R. P. 160 676** mit dem bei der Spiegelglasfabrikation abfallenden feinen Schleifsand. Dieser Schleifsand besteht aus 70% Kieselsäure, 27% Glas und 3% Eisen. Letzteres entzieht dem Teer der Anstrichmasse Sauerstoff und neutralisiert etwa vorhandene Säure.

Wetterfeste Anstrichfarben werden nach **D. R. P. 188 329** aus Zement und Farbstoff unter Zusatz von 40grädiger Wasserglaslösung und ebenso starker Alkalilauge in einer Menge von etwa 30% der Wasserglaslösung hergestellt. Die Masse ist an und für sich wasserlöslich, wird jedoch durch den Zementzusatz widerstandsfähig gegen Witterungseinflüsse, Alkalien und Säuren und schützt die mit ihr bestrichenen Gegenstände bis zu einem gewissen Grade gegen Feuer.

Zur Herstellung eines Binde- und Fixiermittels für Mineralfarben vermischt man 100 kg 15—22grädigem Wasserglas mit 700 g Sulfitcellulose in feinster Verteilung. Das gleichmäßig deckende Produkt ist leicht streichbar und trocknet gut aus. **(D. R. P. 162 340.)**

Nach **D. R. P. 239 773** werden beständige Anstrichmassen, die sich auch zur Anfertigung gegossener Gegenstände eignen, hergestellt durch Verkochen einer konzentrierten Alkaliwasserglaslösung mit Celluloid- oder Celloidinabfällen, so lange, als sich noch etwas löst. Dann verrührt man, je nach der gewünschten Härte des Anstriches oder der Masse, mit etwas Magnesium-, Blei- oder Calciumoxyd und setzt evtl. noch Harze, Kautschuk oder Eiweißstoffe hinzu.

Zur Herstellung elastischer, klebriger, wasserfester Wasserglasmassen emulgiert man das als Bindemittel dienende Wasserglas mit bis zu 15% eines verseiften Harzes oder Fettes, worauf

unter starkem Schütteln ein saures Metallsalz oder eine andere Verbindung, die Kieselsäure ausscheiden kann, zugegeben wird. **(Norw. P. 25 189.)**

Zur Verhinderung der Zähflüssigkeit von mit Wasserglas angeriebenen Malerfarben setzt man dem Bindemittel Alkalisulfat zu, verarbeitet also z. B. gleiche Mengen 33grädiger Kaliwasserglaslösung und einer 10proz. Kaliumsulfatlösung. **(D. R. P. 192 642.)**

Zur Verringerung der Viscosität des Wasserglases ohne Änderung seiner Konzentrations- und Bindekraft setzt man ihm kleine Mengen gelöster Chromsäure oder chromsaurer Salze oder Chromalaune zu, die mit dem Wasserglas lösliche Verbindungen eingehen. Man erhält so ein Farbenbinde- und -fixiermittel, das tiefer in den Untergrund eindringt als das dicke Wasserglas, eine stärkere Verkieselung zwischen Farbe und Untergrund herbeiführt und die Beständigkeit der Farbgemische erhöht, ohne daß sich die Kieselsäure als harte, die Streichfähigkeit verringernde Masse ausscheidet. **(D. R. P. 228 417.)** Nach dem Zusatzpatent ersetzt man die Chromsalze und Chromsäuren ganz oder teilweise durch alkalilösliche Basen oder Salze z. B. Zinksalz und andere Zinkverbindungen, Bleizucker, Bleiverbindungen, Zinkhydroxyd, Aluminiumsalze auch der organischen Säuren usw. oder auch durch Baritwasser und erhält so Wasserglas, das sich nicht nur besser streichen läßt, sondern in den Anstrichen auch größere Beständigkeit besitzt und dadurch die Haltbarkeit der Anstriche erhöht. Die Niederschläge, die aus dem Wasserglase bei Zusatz mancher der genannten Verbindungen entstehen, lassen sich durch Zusatz geringer Alkalimengen wieder in Lösung bringen. **(D. R. P. 235 365.)**

204. Freskenkonservierung. — Sgraffitto, Wachs-(Enkaustik-)malerei.

Nach **D. R. P. 19 210** konserviert man antike Wandmalereien durch Imprägnieren mit einer Paraffinlösung, Fresko- und stereochromische Malereien dadurch, daß man die schadhaften Stellen mit Kieselfluorwasserstoffsäure und Wasserglas tränkt, dann nach dem in [202] beschriebenen Verfahren ausbessert, ebenso fixiert und schließlich auch mit Paraffin imprägniert.

Die Konservierung der Freskogemälde mit Paraffin empfahl auch **Vohl** in **Dingl. Journ. 178, 66.**

Zur Herstellung eines wetterfesten Überzuges für Freskogemälde löst man nach **D. R. P. 86 740** 5 Tl. Campher und 2—3 Tl. dicken Terpentin in 100 Tl. absolutem Alkohol und fügt 10 Tl. Schießbaumwolle zu, die man vorher mit 10 Tl. Eisessig oder Methylalkohol zur leichten Quellung gebracht hat. In der Wärme erfolgt leicht eine Trennung von dem in der Masse enthaltenen Wasser; die überstehende Flüssigkeit gibt das gebrauchsfähige Produkt.

Zum Härten von Freskogemälden leitet man nach **D. R. P. 89 812** Kohlensäure auf die noch nasse Bildfläche, wodurch sich eine Schicht von kohlensaurem Kalk bildet, die das Gemälde schützen soll.

Um den schädlichen Einfluß der Steinkohlenverbrennungsprodukte, besonders der schwefligen Säure, auf Freskomalereien zu verhüten, schlägt **Ostwald** nach **Berl. Tagbl. Nr. 559** vom **2. XI. 1911** vor, das Fresko auf trockenem, grobkörnigem Kalkgrund mit trockenen Pastellfarben herzustellen, das fertige Bild mit einer Caseinlösung zu fixieren, nach dem Trocknen dieser Schicht mit Aluminiumacetat zu überstreichen und das nunmehr völlig gesicherte Gemälde nach dem abermaligen Trocknen mit Paraffin zu imprägnieren.

Die Sgraffitomalerei, eine alte Malart, die darin besteht, daß man dunkle Flächen mit einem hellen Verputz überzieht und diesen nachträglich stellenweise wegkratzt, so daß der dunkle Grund zum Vorschein kommt, wird nach **Farbe und Lack 1912, 405** folgendermaßen ausgeführt: Man bringt auf die Unterlage zunächst einen gewöhnlichen Spritzmörtel auf, der 10% grobgestoßene Steinkohlenschlacke enthält, läßt trocknen und legt eine zweite Schicht auf, die aus einem Gemenge von 5 Tl. pulverisiertem, langsam unter Sand abgelöschtem Kalk, 6 Tl. scharfem Flußsand, 2 Tl. gekörnter Steinkohlenschlacke, 3 Tl. schwarzem Sand, 4 Tl. feingestoßener Schlacke, 1 Tl. Holzkohlenstaub und einer beliebigen Menge Frankfurter Schwarz besteht, drückt die Masse gut auf und überdeckt solange sie noch feucht ist, mit einer dünnen Schicht, die aus 3,25 Tl. des obigen Kalkes, 2 Tl. Sand, 4 Tl. Schlacken, 1 Tl. Holzkohlenstaub und 0,125 Tl. Frankfurter Schwarz besteht. Dann glättet man die Fläche, deckt sie in noch feuchtem Zustand mit Kalkmilch ab, die durch Ölfarbe leicht getönt ist, paust die Zeichnung auf und kratzt die helle Deckschicht von dem Untergrunde ab, worauf die Zeichnung noch schraffiert werden kann.

Zur Herstellung von Paraffin-Sgraffito trägt man auf die zu verzierende, mit einer Paraffinölharzlösung präparierte Fläche die in einer paraffinhaltigen Lösung mit Paraffinöl, Petroleum und Harz verriebenen Farben auf, fixiert den Farbenentwurf mit einer Mischung aus Paraffinöl, Paraffin und Harz, graviert die Zeichnung ein, reibt in die Vertiefungen die entsprechende Farbe ein und befreit die Oberfläche von der anhaftenden Farbe mittels eines Kratzmessers. **(Ö. P. 56 182.)**

Über Wachsfarbenanstriche für neuverputzte oder altgestrichene Wand- bzw. Holzflächen wird in **Techn. Mitt. f. Mal. 28, 6** berichtet. Zur Herstellung des Wachsbreies verschmilzt man oder löst man 25 g Wachs und 100—150 g Sikkativ mit bzw. in 3 kg Terpentin, verrührt mit 2 kg Firnis und trägt diese Masse als dritten und vierten Anstrich auf die grundierte, abgeschliffene, mit Ölfarbe, dann mit einem Gemenge von Firnis und Terpentinöl dünn gestrichene Holzfläche auf, während verputzte Wandflächen zuerst mit Firnis geölt, dann mit Ölfarbe gestrichen, dann mit einem Gemenge von 2 Tl. Firnis und 1 Tl. Terpentinöl überdeckt werden, worauf als vierter und fünfter Anstrich die Wachsfarbe folgt. Diese erhält man aus jenem Wachs-

brei durch Anrühren mit den entsprechenden Farben, Zink- oder Bleiweiß u. dgl. Ein Zusatz von Kreide ist besonders bei roten Farben angebracht, die schlecht matt werden, im übrigen ist die Wachsauflösung um so mehr geneigt, matte Flächen zu geben, je mehr Terpentinöl zur Lösung verwendet wurde. Zur Gewinnung eines Wachslackes, der dünn aufgestrichen werden muß, vermischt man einen guten Lack mit dem Wachsbrei, Sikkativ und Terpentinöl.

Zur Ausführung der Enkaustikmalerei wird nasser Gips mit Wasserfarben bemalt, wobei man die Farben etwas heller nimmt als gewöhnlich; nach dem Trocknen der Farben wird die Fläche mit einer heißen Lösung von Wachs und Harz überstrichen und dieser Überzug bei starker Hitze eingebrannt. Die tief eindringende Wachs- und Harzmischung fixiert die Farben und erteilt ihnen Dauer und Wasserwiderstandsfähigkeit; die feste durchsichtige Rinde läßt sich auch vom Staub leicht reinigen und die Farben erhalten eine sonst nicht zu erzielende Leuchtkraft. **(Zentr.-Bl. 1865, Nr. 26.)**

Zur Herstellung von Enkaustikfarben rührt man 100 Tl. Bleiweißpulver in 15 Tl. geschmolzenes weißes Wachs und läßt, um die Erstarrung der Masse zu verhindern, beim Abkühlen unter stetem Rühren etwas Spiritus zufließen. Die auf diese Weise gekörnte Masse verreibt man nun auf einer Porzellanwalzenmühle mit 30 Tl. eines flüssigen Gemisches von 100 Tl. Phenol und 20 Tl. Spiritus, verdünnt dann noch mit Spiritus, filtriert, wäscht den Rückstand zur Entfernung des Phenols völlig mit Alkohol aus und erhält so eine Farbe, die an der Luft schnell trocknet und in Form des Anstriches, mittels einer Lampe oder durch Sonnenbestrahlung erwärmt, haltbar, glänzend und feurig wird. Die Anstrichschicht, die nun noch weiter mit Bürsten geglättet werden kann, ist, da sie nur Wachs und Pigment enthält, völlig wetterfest und unbegrenzt haltbar. **(D. R. P. 288 006.)**

205. Caseinfarben (-ersatz).

Deutschl. Casein (techn.) $^1/_2$ 1914 E.: 44112; A.: 8772 dz.

Über die Gewinnung des Caseins s. **Bd. IV [581].**

Schon in **Rombergs Zeitschr. f. Baukunst 1856, 67** findet sich die Angabe, daß ungelöschter Kalk mit Milch statt mit Wasser gelöscht und mit beliebigen Farben versetzt, auf Holz, Stein, Glas einen sehr dauerhaften Anstrich liefert; der Kalk muß mit der Milch 24 Stunden in Berührung bleiben, ehe er verwendet werden kann.

Eine ausführliche Beschreibung zur Herstellung von Casein-Kalkanstrichmassen für die verschiedenartigsten Unterlagen bringt **G. Knecht** auf Grund eigener langjähriger Erfahrungen in **Polyt. Zentr.-Bl. 1855, 1532.**

Die Caseinmaltechnik beruht auf der Eigenschaft des Milchkäsestoffes mit organischen oder anorganischen Farben äußerst beständige widerstandsfähige Verbindungen zu bilden. Die unter dem Namen „Caseinfirnis" im Handel vorkommenden Produkte sind stets nur Auflösungen von Casein in Ammoniak, Borax, Natriumbicarbonat oder in Wasserglas und Natronlauge, denen man Seifenlösung oder Harz- und Wachsemulsionen oder Terpentinöl zusetzt, um ein geschmeidigeres und schneller trocknendes Produkt zu erhalten. Diese sog. Caseinfirnisse werden vor dem Gebrauch häufig mit 5—10% Leinölfirnis versetzt, um der Farbe gewisse Eigenschaften des Leinölfirnisses zu verleihen. Ähnliche Produkte (Grundin, Fondin, Fawefa, Sichol, Öltempera u. a.) werden durch Aufschließen von Stärkemehl mit Natronlauge hergestellt; dieser Mischung wird nachträglich ein Gemenge von nicht völlig neutralisiertem Leim mit 15 bis 20% Leinölfirnis zugegeben. Der geringe Alkaliüberschuß des Leimes wirkt verseifend. (Vgl. **D. R. P. 122 451, 148 168, 155 288, 231 449.)** Natürlich kann eine solche Casein- oder Kaltwasserfarbe niemals einen Firnisanstrich oder eine Emaillackfarbe ersetzen, deshalb, weil diese Farben durch den Mangel oder trotz des geringen Zusatzes eines öligen Bindemittels eine luftdurchlässige, mehr oder weniger poröse Oberfläche bilden, aber in dieser Eigenschaft liegt häufig insofern ein Vorteil, als Mauern, die mit diesen Anstrichen versehen sind, atmen können.

Caseinanstriche, die in erster Linie Kalk und Kreide als Pigment enthalten, und auf einem Grund von Seife oder Milch aufgebracht werden, haben den Nachteil, daß sie wegen der Quellbarkeit des Caseins zum Faulen neigen und nicht frostbeständig sind. Sie werden daher, besonders wenn man sie als Grund für Ölfarbenanstriche aufbringt, zur Erhöhung der Beständigkeit und Wetterfestigkeit, mit Kalk angerührt. **(Hillig.)**

Nach **K. Loris, Farbe und Lack 1912, 420** sind die nach der Wassercaseintechnik in Innenräumen ausgeführten Gemälde zwar matt, jedoch von großer Leuchtkraft in den einzelnen Farbtönen. Diese Gemälde sind jahrelang haltbar, doch empfiehlt es sich für äußere Anstriche, die Temperatur- und Witterungseinflüssen ausgesetzt sind, nach der Petroleumcaseintechnik zu arbeiten, also Erdöl als Bindemittel für die Farbstoffe und das Casein zu verwenden.

In **Farbe und Lack 1912, 139** findet sich eine Aufsatzfolge über Casein und über die Casein- und Kaltwasserfarben, die in erster Linie zur Herstellung wetterfester Anstriche auf Mauerwerk, Verputz, Leinwand, Holz, aber auch auf Metallen dienen, in letzterem Falle, wenn ihnen ein gewisser Prozentsatz Firnis zugesetzt wird. Die Arbeit bringt neben eingehender Berücksichtigung der Patentliteratur auch Mitteilungen über die Verwendung des Caseins in anderen Fabrikationszweigen und die Eigenschaften der mit Hilfe des Caseins erhaltenen Produkte.

Vgl. ferner die ausführliche Abhandlung über Caseinfarben in **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 362** u. **371** und in **Farbe und Lack 1912, 208.**

Vorschriften zur Gewinnung von Kaltwasserfarben aus Casein und die Anweisung zum Gebrauche dieser Kaltwasserfarben veröffentlicht **St. Ljubovski** in **Seifens.-Ztg. 1912, 81** als Schluß einer eingehenden Arbeit über Casein und die aus ihm hergestellten Präparate.

Über Caseinfarben in Teigform, die in England unter dem Namen „Distemperfarben" streichfertig geliefert werden, matt auftrocknen und nach einigen Tagen fest und abwaschbar sind, siehe **Lüdecke, Seifens.-Ztg. 1912, 579.** Zur Herstellung eines solchen Produktes verknetet man eine Lösung von 17 Tl. vorher in 50 Tl. Wasser gequelltem Casein mit 3 Tl. 28grädigem Salmiakgeist und 30 Tl. Wasser zu einem festen Teig, vermischt ihn mit pulverförmig zerfallenem, gelöschtem Kalk und feinst gemahlener Schlämmkreide zu gleichen Teilen, fügt etwa 10—15% der Caseinmenge Leinölfirnis zu und vermahlt das Ganze in der Farbmühle unter Zusatz von reinen Erdfarben. Wird an Stelle des Caseins Quark genommen, so muß die Ammoniakmenge verdoppelt werden.

Nach einer erprobten Vorschrift in **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 394** stellt man eine allen Anforderungen genügende Caseinfarbe her aus 10 kg alkalilöslichem Casein, 80 kg feinster Schlemmkreide, 250 g Boraxpulver (nicht krystallisiert) und 9 kg trockenem Kalkhydrat, das man durch Ablöschen von Weißkalk mit der eben hinreichenden Menge Wasser frisch bereitet. Die gut durchgeschaufelte Farbe wird zum Gebrauch mit warmem Wasser angerührt in der Weise, daß man die Farbe zunächst mit wenig Wasser anteigt und dann erst, wenn der Brei klumpenfrei ist, den Rest des Wassers zugibt. Zur Herstellung eines ebenso wie eine Leimfarbe anwendbaren Caseinleimes vermischt man 1 kg Casein mit 2 kg kaltem Wasser und verrührt nach 12 Stunden mit einer Lösung von 100 g Schmierseife, 100 g Borax und 50 g Salmiakgeist in 2 l warmem Wasser. Allen diesen und ähnlich hergestellten Caseinfarben muß bei ihrer Anwendung im Freien etwas Kalk zugesetzt werden, um genügende Wetterfestigkeit der Anstriche zu erzielen.

Nach **D. R. P. 129 037** erhält man eine firnisartige Caseinfarbe, wenn man 25 Tl. gelöschten Kalk mit 100 Tl. Casein, 25 Tl. einer 1—10proz. Seifenlösung und 25—40 Tl. Terpentinöl zu einer homogenen Masse verknetet, der man zur Erzielung einer haltbaren Emulsion bis zur gewünschten Konsistenz vorsichtig Wasser oder besser noch sehr verdünnte wässerige Ammoniaklösung zugibt. Die Masse wird wie gewöhnlicher Firnis verwendet und liefert Anstriche, die völlig witterungsbeständig sein sollen.

Vgl. **D. R. P. 20 281:** Herstellung einer Anstrichfarbe aus Casein und Seifenlösung.

Nach **Ö. P. Anm. 2303/10** wird ein Anstrichmittel hergestellt aus gepulvertem Quark, Bimsstein, Kaolin, Schlackenzement und Erdfarben.

Einen klaren Harzcaseinlack, der sich nicht trübt, erhält man aus einer alkoholischen Harz- und einer ammoniakalischen Caseinlösung, wenn man das Gemenge beider Lösungen nach **D. R. P. 200 919** einige Zeit unter 0° abkühlt.

Eine andere Caseinfarbe, die sich in der Praxis sehr gut bewährt hat, besteht nach **Farbe und Lack 1912, 181** der Analyse nach aus 2,4% Wasser, 40,5% unlöslichem Silicat, 26% Tonerde (also Kaolin) und 15,6% Ätzkalk, der als Lösungsmittel für 15,5% Casein dient.

Nach **Farbe und Lack 1912, 135** besteht ein außerordentlich wetterbeständiger Anstrich aus 8—10 Tl. Farbe oder Kreide, der nötigen Wassermenge zur Erzielung eines dicken Breies, 6—8 Tl. Caseinlösung und etwa 1 Tl. gekochtem Leinöl. Die Caseinlösung erhält man aus $1^1/_2$ kg Casein mit 100 g 36proz. Ammoniak, $7^1/_2$ l Wasser und 65 g 40proz. Formaldehyd, den man vor dem Gebrauch zusetzt, um die Caseinschicht zu härten und feuchtigkeitsunempfindlich zu machen. Diese Lösungsvorschrift gilt nur allgemein und schwankt je nach der Qualität des betreffenden Handelscaseins.

Über Herstellung einer Anstrichmasse aus Zementmehl, Quarzmehl, gemahlenem Kaolin, Kalkhydrat, Asbest mit oder ohne Zusatz von Casein oder Leim siehe **E. P. 18 095/1912.**

Über ein besonderes Emailierverfahren für natürliche und künstliche Steine, plastische Massen usw. siehe **F. P. 453 739.** Die Emailmasse (eigentlich besser Anstrichfarbe) wird aus einem Gemisch von Marmor, Wasserglas und Casein hergestellt, in der Wärme aufgetragen und nachträglich durch verschiedene Bäder von dem überschüssigen Alkali befreit.

Eine rein weiß bleibende Anstrichfarbe, die gegenüber den Caseinfarben den Vorzug der Wetterbeständigkeit besitzt und auch in flüssigem Zustande längere Zeit haltbar ist, erhält man durch Vermischung eines mit Luft behandelten Gemenges von Albuminaten, Calciumhydroxyd, Kreide und Wasser mit Öl, das man durch Schütteln mit Chlorwasser oder mit alkoholischer Brom- oder Jodlösung vorher halogenisiert hat. **(D. R. P. 186 272.)**

Ein wetterbeständiges Farbenbindemittel gewinnt man nach **D. R. P. 321 113** durch Emulsionierung von 25 Tl. Paraffin in einer Lösung von 5 Tl. Ammoniumstearat, folgendes Auswässern der Seife und Anteigen des ausgeschiedenen, sehr fein verteilten Paraffins mit wenig in Ammoniak gelöstem Casein. Das weißlich-schleimige Produkt gibt mit jedem Pigment vermahlen die streichfertige Farbe.

206. Leimfarben.

Leimfarben, das sind Anstrichmassen mit pflanzlichem oder tierischem Leim als Bindemittel, lassen sich, zum Unterschied von den Kalkfarben, auch auf einem Holzuntergrund anbringen, während sie auf Ölfarbe schlecht haften; Wände und Mauern müssen vor Aufbringung der Leimfarbe stets eine Grundierung erhalten. Als Grundierung auf Mörtel verwendet man

in erster Linie eine Lösung von Schmierseife, die, im richtigen Verhältnisse aufgebracht, die Leimfarbe fest bindet und die Bildung einer mattglänzenden Fläche begünstigt, während bei einem Überschuß häufig Abblättern des Anstriches erfolgt, da durch Spaltung der Seife Fett ausgeschieden wird, das die Leimfarbe abstößt. In dem Maße, als der Mörtel trocken und porös ist, oder wenn ein Leimfarbenanstrich auf Gips angebracht werden soll, muß der Untergrund anders gewählt werden, und zwar verwendet man in diesen Fällen zweckmäßig die fettsaure Tonerde, die man innerhalb der Poren des Materials dadurch niederschlägt, daß man einen ersten Anstrich von Alaun und sofort folgend einen Seifenanstrich aufbringt. Je nach der Verwendung von pflanzlichem oder tierischem Leim als Bindemittel ergeben sich verschiedene Vor- und Nachteile und eine verschiedene Arbeitsweise.

Tierischer Leim erfordert stets den Zusatz eines Konservierungsmittels und man muß einen Überschuß des Bindemittels vermeiden, da dieser Leim in der Feuchtigkeit quillt und zum Faulen neigt, wodurch die Bindekraft herabgesetzt und das Abblättern des Anstriches hervorgerufen wird. Andererseits begünstigt der Mangel an leimigem Bindemittel das Abfärben des Anstriches. Die Arbeit mit tierischem Leim ist leichter und führt zu glatteren Flächen als jene mit Pflanzenleimen. Grundlage für diese Leimfarben ist in erster Linie die Schlämmkreide, die für glänzende Anstriche ganz oder zum Teil durch Bolus oder Kaolin ersetzt wird.

Anstriche mit pflanzlichem Leim als Bindemittel werden nach **Hillig** (l. c.) am besten auf Seifengrund, nicht aber auf einem Grunde aufgebracht, der tierischen Leim als Bindemittel enthält. Pflanzenleime faulen weniger leicht als tierische Leime, die Mengenverhältnisse können in weiteren Grenzen schwanken, doch ist die Haltbarkeit dieser Anstriche in gewissen Fällen weniger groß als jener, die mit Knochenleim angesetzt sind. Eine Abart dieser Pflanzenleimanstriche wird erhalten durch Verwendung von Carraghenmoos-Absud als Bindemittel. Alle diese Anstriche, die keiner Grundierung bedürfen, sind jedoch sehr leicht wasserlöslich und werden daher meistens aus einer Kombination von pflanzlichem mit tierischem Leim erzeugt. Pflanzenleime sollen ihrer alkalischen Reaktion wegen mit stark eisenhaltigen Ockerfarben oder mit Pariserblau und anderen Metalloxydfarben nicht zusammen verwendet werden, wenn man nicht z. B. durch Zusatz feinen Marmormehles oder schwacher organischer oder anorganischer Säuren für Neutralisation des Alkalis Sorge trägt.

Ein haltbarer, schnell trocknender Anstrich wird in der Weise ausgeführt, daß man auf einem getrockneten Zinkoxyd-Leimwasseruntergrund eine Zinkchlorid-Leimlösung aufträgt. Die chemische Umsetzung der beiden Stoffe führt zur Bildung einer glasharten, glänzenden Schicht. **(Dingl. Journ. 173, 314.)**

Eine wetterbeständige Anstrichfarbe erhält man nach **R. Jacobsen, Dingl. Journ. 182, 485** aus einem breiigen Gemenge von 50 Tl. Leim und ebensoviel Wasserglaslösung und Zinkoxyd mit 2 Tl. Natronlauge vom spez. Gewicht 1,34. Man überstreicht das Mauerwerk oder dgl. ein- oder zweimal und überdeckt schließlich noch mit einer 10proz. Chlorzinklösung.

Nach **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 313** grundiert man verräucherte oder schon öfter gestrichene Decken vor Aufbringung des eigentlichen Anstriches am besten mit einem Seifenleim, den man durch Vermischen der getrennt bereiteten wässerigen Lösungen von je 500 g Kölner Leim, Alaun und harter Kernseife in den nötigen Wassermengen erhält. Die nach der Vereinigung der Lösungen gut verkochte und verrührte Masse kann in Blechflaschen aufbewahrt werden und eignet sich dann, außer zu genanntem Zweck, auch zum Grundieren von Gipsdecken. Die Masse soll unverdünnt verwendet werden und muß vor Aufbringung des Anstriches gut trocknen.

Eine Anstrichmasse wird nach **D. R. P. 70 784** hergestellt aus Leim, Gips und Schlämmkreide. Die Mischung wird durch Erhitzen zerreiblich und sodann durch bloßes Anrühren mit Wasser gebrauchsfähig.

Zur Herstellung eines waschbaren Wasserfarbenanstriches versetzt man eine angesäuerte Leimlösung nach **Ö. P. Anm. 7253/07** mit einem Gemenge von Gips und Bleioxyd (Bleiweiß, Zinkweiß u. dgl.), dem man Farbstoff und Soda, Pottasche, Borax oder dgl. zufügt. Die aufgestrichene Paste wird mittels einer Lötlampe eingebrannt. Vgl. **Norw. P. 21 416/09.**

Zum Malen von Theatervorhängen und ähnlichen Dekorationsstoffen verwendet man auf einem Leimgrund gewöhnliche Leim- oder Caseinfarbe, die man zur Erhöhung ihrer Geschmeidigkeit nach **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 39** mit etwas Glycerin versetzt.

Um das Faulen von Leimfarben zu verhüten, setzt man ihnen nach **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 397** pro Liter 10—20 g einer Mischung von 1 Tl. Salpetersäure und 2 Tl. Spiritus zu; mit demselben Erfolg kann man auch ein Gemenge von 1 Tl. Essigäther, 3 Tl. Essigsprit und 4 Tl. Spiritus verwenden.

Nach **Dingl. Journ. 132, 156** wird ein getrockneter Leimanstrich durch Überstreichen mit einer Lösung von Galläpfeln oder Tannin in der 10fachen Menge kochenden Wassers so fest und unauflöslich, wie jeder Ölfarbenanstrich.

Die sog. flüssigen Malerleimsorten bestehen nahezu ausnahmslos aus aufgeschlossener, mit irgendeinem Antisepticum haltbar gemachter Stärke. Vgl. **Bd. II [498]** und **Farbe und Lack 1912, 100.**

Zur Herstellung eines Leimfarben-Bindemittels erhitzt man durch 14 Stunden in kaltem Wasser gequellten Leim nach Entfernung des überschüssigen Wassers und nachdem der Leim etwa die doppelte Menge Wasser aufgenommen hat, bis eine gleichmäßig dicke Masse entstanden ist, und setzt ihr bei starkem Gehalt an Fett, das sich bei ruhigem Stehen bei 90° nach

etwa 30 Minuten an der Oberfläche abscheidet, auf 300 Tl. der Masse 3 Tl., bei weniger fettreichem Leim 6 Tl. Kokosnuß- oder Stearinöl zu. **(D. R. P. 80 537.)**

Zur Herstellung haltbarer sich nicht entmischender und zur Erzielung elastischer Anstriche und Imprägnierungen geeigneter Emulsionen setzt man wässerigen Leimlösungen neben Glycerin, Härtungsmitteln, Farb- und Füllstoffen solche Ester aus mehrwertigen Alkoholen und organischen Säuren zu, die in Wasser bzw. wässeriger Leimlösung gut löslich sind. Diese Ester heben das Klebevermögen der Leimsubstanzen auf und vergrößern ihre Viscosität oder Kohäsion und bilden ferner Lösungsvermittler zwischen Leimlösung und in ihr sonst unlöslichen Stoffen wie Fetten, Harzen, Kautschuk, Celluloseverbindungen usw. **(D. R. P. 312 690.)**

Zur Herstellung eines Bindemittels für Anstrichfarben, insbesondere an Stelle von Leimbindemitteln, läßt man eine Lösung kaustischer Soda in 7 Tl. heißem Wasser im feinen Strahl langsam unter beständigem Umrühren in einen kaltangerührten Roggenmehlkleister einlaufen, bis eine breiartige Masse entsteht, die den mit Wasser angerührten Farben in beliebig verdünntem Zustande zugefügt wird. **(D. R. P. 337 063.)**

207. Kalkfarben, andere anorganische Farbbindemittel.

In **Farbenztg. 1922, 1114** beschreibt **H. Wagner** die Verwendungsmöglichkeiten der billigen und bequem herzustellenden Kalkfarben.

Der wichtigste wässerige Anstrich ist die Kalkfarbe. Der Kalkfarbenanstrich ist, richtig ausgeführt, der beste, wetterbeständigste und haltbarste Anstrich auf Mauern, doch ist es unbedingt nötig, daß die angestrichene Fläche lange Zeit feucht bleibt, damit eine Umsetzung des aufgestrichenen Calciumhydroxydes mit der Kohlensäure der Luft zu unlöslichem, kohlensaurem Kalk stattfinden kann. Aus derselben Ursache ist es auch nötig, diese Kalkanstriche nur im Schatten und am besten in der feuchten Jahreszeit auszuführen. Zur Erhöhung der Bindekraft eines Kalkanstriches setzt man verschiedene Stoffe zu, die geeignet sind, weitere chemische Umsetzungen mit dem Kalk einzugehen und so ein besseres Haften der Anstrichmasse zu bewirken. Der Zusatz dieser Stoffe muß sich innerhalb der richtigen Grenzen halten, da ein Zuviel häufig ein Abblättern oder Abfärben des fertigen Anstriches verursacht. Ein derartiger Zusatz ist vor allem Ochsenblut, das durch seinen Gehalt an Eiweiß zu caseinfarbenähnlichen Anstrichen führt und zugleich den Kalk teilweise färbt, oder man setzt Stärkekleister zu oder man bewirkt innerhalb der Anstrichmasse die Bildung von Seife dadurch, daß man dem gesumpften Kalk sehr wenig Leinöl und etwas Sand zusetzt. Zum Färben von Kalkanstrichen verwendet man meistens Sulfate von Schwermetallen, und zwar gibt Eisensulfat einen gelben, Kupfervitriol einen grünblauen, eine Gemenge beider einen gelbgrünen und Kobaltvitriol einen blauen Anstrich. Doch ist hervorzuheben, daß durch Zusatz dieser Sulfate Gipsbildung eintritt, die wegen der Wetterunbeständigkeit des Gipses die Dauerhaftigkeit des Anstriches herabsetzt. Man mischt den Kalkanstrichen auch Teer oder ein Gemenge von Ruß und Spiritus zu und färbt sie auf diese Weise, um zugleich für manche Zwecke die Haltbarkeit zu erhöhen. Erwähnt sei noch, daß ein Untergrund von Silicaten für Kalkanstriche vorteilhaft ist, besonders wenn diese Anstriche nach ihrem Eintrocknen noch einmal mit einer Silicatlösung (z. B. mit **Kesslerschem** Fluat) übersprüht werden.

Bei Entfernung von Flecken, die sich in Kalk- oder Leimfarbenanstrichen ergeben, wenn besondere Einwirkungen von Seite des Untergrundes oder durch äußere Einflüsse stattfinden, kann man entweder durch Abwaschen bzw. Abkratzen der Stellen mit Lauge oder Spiritus in manchen Fällen ebenso gute Resultate erzielen, wie wenn man einen alkoholischen Kalk- oder Gipsbrei auf die Flecken auflegt oder wenn man, in besonders hartnäckigen Fällen, einen gutdeckenden Lackanstrich aufbringt.

Zur Bereitung eines guten weißen Anstrichs für Holz und Stein löscht man 300 kg Kalk mit überschüssigem heißen Wasser, verdünnt die erkaltete Kalkmilch und setzt zuerst 1 kg schwefelsaures Zink, und dann 0,5 kg Kochsalz hinzu. Letzteres bewirkt, daß die Tünche hart wird, ohne Risse zu bekommen. Die Masse kann auf verschiedene Weise gefärbt werden. Sahnenfarbe erhält man durch Zusatz von 1,5 kg gelbem Ocker, eine perlenartige Färbung durch Zusatz von etwas Lampenschwärze, Rehfarbe durch 2 kg Umbra und 0,5 kg Lampenschwarz, Steinfarbe durch 2 kg Umbra und 1 kg Lampenschwarz. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1869, 78.)**

Nach **D. R. P. 16 094** besteht eine wetterfeste, waschbare Kalkanstrichfarbe aus je 3 Tl. Kiesel- und Marmorpulver und je 2 Tl. gebrannter Porzellanerde und gelöschtem Kalk mit den entsprechenden Farbstoffen. Der Anstrich soll durch wiederholtes Begießen mit Wasser steinhart werden, ohne seine Porosität zu verlieren.

Die Farbmasse des **A. P. 1 417 842** erhält man durch Vermahlen einer Mischung von 100 Tl. Calciumcarbonat, 5—20 Tl. Calciumoxyd und der gewünschten Farbe.

Zur Herstellung eines pulverförmigen Fassadenanstriches werden die Erdfarben nach **Ö. P. Anm. 6165/08** vor ihrer Vermischung mit Kalkmilch mit einer Lösung von Schmierseife in Spiritus oder in einem anderen flüssigen Lösungsmittel unter fortwährendem Durchrühren besprengt.

Nach einem Referat in **Chem.-Ztg. 1922, 259** setzt man einer Kalkfarbe zur Erhöhung der Beständigkeit wegen Bildung einer unlöslichen Deckschicht Alaun und Kochsalz und vorher zur Beschleunigung der Lösung und zur besseren Verteilung der Farben Casein und Trinatriumphosphat zu.

Zur Herstellung einer weißen Farbe tränkt man nach **D. R. P. 157 634** gebrannten, magnesiahaltigen Kalk mit Kohlenwasserstoffen, brennt nochmals und mahlt. Diese und ähnlich hergestellte Ersatzstoffe für Bleiweiß, z. B. das Fassadonweiß, sind stets überfettete Kalkseifen, die eine gute Deckkraft besitzen, normal auftrocknen und einen matten, ölfarbeartigen, speckigen Glanz zeigen.

Eine festhaftende Kalkfarbe wird nach **D. R. P. 171 842** und **174 505** aus Kalkhydrat, filtrierter Jauche, Glycerin und Salpeter- bzw. Schwefelsäure hergestellt. Aus dem Kalk entsteht salpetersaurer Kalk, der mit den vorhandenen Sulfaten Gips gibt und die Eiweißkörper bindet, wodurch eine erhärtende Masse entsteht, deren vorzeitiges Eintrocknen durch das Glycerin verhindert wird. Die mit beliebigen kalkechten Farben abgetönte Mischung wird an Stelle von Ölfarbe verwendet, blättert jedoch nicht ab und ist wetterbeständig.

Ein wohlfeiler gelber Anstrich für Häuser wird dadurch hergestellt, daß man in Kalkmilch eine Lösung von Eisenvitriol einrührt. Der zuerst von ausgeschiedenem Eisenoxydul grünliche Brei wird nach dem Anstreichen und Trocknen durch Oxydation an der Luft gelb. Je mehr Eisenvitriollösung man zum Kalkbrei zusetzt, um so dunkler erscheint natürlich der Farbton. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1872, 1156.)**

Vorschriften für Hausfassaden-Anstrichmassen nach **D. Ind.-Ztg. 1871, Nr. 39**: Graugrünlicher Steinfarbenanstrich aus $7^1/_2$ Vol.-Tl. gelöschten Kalkes, 1 Tl. Kohlenschwärze, $1^1/_2$ Tl. Umbra (sog. Umbraun) und $1^1/_3$ Tl. gelbe Erde. Steingrüner Anstrich, der ein wenig ins Bläuliche spielt: 2 Tl. Weiß (Kalk oder Kreide), $^1/_4$ Tl. Chromgelb, $^1/_4$ Tl. Ultramarinblau mit etwas Schwarz. Einen gelblich-rötlichen Anstrich, der sich gegen das Grün der Bäume gut abhebt, gibt folgende Mischung: 3 Tl. Frankfurter Schwarz, 9 Tl. heller Ocker, 8 Tl. Umbra und 1 Tl. Englischrot. Eine gelbliche Sandsteinfarbe geben 4 Tl. Kreide, $^1/_4$ Tl. Ocker und etwas Schwarz. Vorteilhaft ist es, die Farbstoffe mindestens 2 Tage vor dem Gebrauch einzuweichen und dann erst Kalkwasser zuzugießen.

Zur Herstellung von Kalkfarben löst man den Farbstoff nach **D. R. P. 192 722** in Alkohol und verrührt die Lösung in einem mit Rührwerk versehenen Vakuumapparat mit gemahlenem Ton (Augit) zu einem gleichmäßigen Brei, während man zu gleicher Zeit den Alkohol verdampft. Die zurückgebliebene Masse gibt die homogene, direkt zum Aufstreichen verwendbare Farbe.

Zur Herstellung von gefärbtem Kalk verrührt man ungelöschten Kalk mit so viel gefärbtem Wasser, daß der Kalk hydratisiert wird und ein trockenes gleichförmig gefärbtes Mauerfarbenpulver resultiert. **(E. P. 101 514/1916.)**

Dauerhafte Anstriche kann man auf Zementkunststeinen dadurch erzeugen, daß man dem trockenen Farbkörper ein gleiches Volum feinstpulverisierten, gerösteten Chalcedon (Feuerstein) beimengt, und diese Mischung, mit dünner Kalkmilch angerührt, auf die frischen Oberflächen der Zementarbeiten aufträgt. Noch besser haftet der Anstrich, wenn man der flüssigen Farbe etwas Wasserglas zusetzt. Das durchscheinend helle Pulver des gerösteten Chalcedons hat so geringe Deckkraft, daß die Farben dadurch kaum verändert werden, doch sind nur echte, gegen Alkalien unempfindliche Mineralfarben anwendbar. Wandflächen von großer Schönheit erhält man durch Auftragen einer Mischung von feinstpulverisiertem Marmor und Chalcedon zu gleichen Teilen, der man etwas Chromoxydgrün zusetzt. Das Auftragen des Anstrichs muß stets kurz nach dem Abbinden des Zements geschehen und die Technik soll so gehandhabt werden, daß möglichst ein einziger Anstrich genügt, um die gewünschte Farbe zu erreichen; gelingt dies nicht, so muß der zweite Anstrich mit der in verdünnter Wasserglaslösung verteilten Farbe gemacht werden. Ein reichliches Benässen der Arbeit während der ersten 8 Tage nach der Vollendung ist unerläßlich. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1870, 1641.)**

Als billiges Bindemittel für Farben an Stelle von Leinöl, Wasserglas, Leim usw. kann man auch das sorelzementartige Gemisch von $MgCl_2 + MgO$ verwenden, das steinhart wird. **(Chem.-Ztg. Rep. 1923, 47.)**

Den zu Anstrichmassen als Bindemittel verwendeten Sorelzement bereitet man wie üblich aus Magnesiumchlorid und (statt der Magnesia) unvollständig gebranntem Magnesit, der noch Magnesiumcarbonat enthält, wodurch ein ebenfalls gut haftender, jedoch auch vollkommen deckfähiger Anstrich erhalten wird. **(D. R. P. 235 756.)** — Vgl. **Bd. I [641]**.

Vgl. auch die Herstellung einer Anstrichfarbe für Wände mit schwefelsaurem Baryt statt mit Kalk nach **Polyt. Notizbl. 1870, Nr. 10.**

Gemischte Anstrichmassen.

208. Verschiedene Anstrichbindemittel und -kombinationen.

Deutschl. Asbestanstreichmassen (-Kitte) $^1/_2$ 1914 E.: 283; A.: 18 dz.

Eine lackartige Anstrichfarbe erhält man nach **D. R. P. 5065** aus einem mit Wasser verdünnten Gemenge einer Lösung von 25 g Leim, 520 g Glycerin, 12,5 g Ammoniakflüssigkeit und einer Lösung von 12,5 g Harz in Äther. Der erhaltene Teig ist mit Farben gemischt für alle Zwecke der Ölmalereitechnik als Bindemittel verwendbar.

Eine Universalmalerfarbe, die, mit Wasser, Öl oder Lack gemischt, als Wasser- oder Ölfarbe verwendbar ist, stellt man nach **D. R. P. 12 925** her aus einer mit 80 Tl. Leinöl verdünnten Auflösung von 1 Tl. Kautschuk in 20 Tl. heißem Leinöl und einer Abkochung von 2,5 Tl. Panamaholz und 1 Tl. Leinsamen mit 100 Tl. Wasser. 1 Tl. der Kautschuklösung und 2 Tl. der Abkochung werden unter Zusatz der Farbe auf Farbmühlen gemahlen.

Nach **D. R. P. 13 684** wird eine vielseitig verwendbare Anstrichmasse hergestellt aus den Lösungen von 10 Tl. Kölnerleim in 80 Tl. Wasser und 2 Tl. chromsaurem Kali in 20 Tl. Wasser, die man vereinigt und mit einem Gemenge von je 15 Tl. Leinölfirnis und Glycerin und 100 bis 130 Tl. Farbe vermischt.

Eine gute weiße Grundierungsfarbe stellt man nach **D. R. P. 17 847** her durch Verkochen von 7,5 kg Leinöl, je 330 g Harz und Bleiglätte, je 50 g Mennige und Umbra und 230 g Zinkvitriol mit einer Lösung von 350 g Ätzkali und 350 g Alaun in 15 l Wasser. Man versetzt dann mit einer Abkochung von 750 g Leim in 2 l Wasser und verreibt mit einer Suspension von 5 kg Kreide und 1 kg Zinkweiß in einer Lösung von 50 g Alaun in 3 l Wasser, so daß auf 1 kg des Firnisses 2,5 kg der Farbe kommen, worauf man vor dem Gebrauch die zum Verdünnen nötige Menge Erdöl zusetzt.

Nach **G. Bornemann, Techn. Mitt. f. Mal. 1894, 78** ist es jedoch nicht anzuempfehlen, Firnissen und trocknenden Ölen oder Ölfarben als Verdünnungsmittel Petroleum zuzusetzen, da dieser Zusatz die Trocknung des Öles kaum befördert, die Farben trübt und den Flüssigkeitsgrad der trocknenden Öle bei Zusatz geringer Mengen nicht erhöht.

Nach **D. R. P. 20 281** erhält man mit Wasser verdünnbare, nach dem Trocknen unlösliche Farbbindemittel durch Verreiben trocknender Öle mit 5—10% phosphor-, wolfram- oder borsaurem Natrium zu einer Seifenemulsion der man bis zur Sättigung Casein einverleibt. Vor dem Mischen mit Körperfarben wird die dickflüssige Masse mit Wasser stark verdünnt.

Zur Herstellung von Anstrichfarben löst man nach **D. R. P. 86 252** 50 Tl. Schwefelblumen in 200 Tl. Ätznatron und verkocht in dieser Flüssigkeit 1000 Tl. rohes Harz während ungefähr $^1/_2$ Stunde. Man läßt dann einige Zeit bei etwa 75° stehen, kühlt ab und entfernt die überschüssige Polysulfidlösung von dem abgesetzten, erhärteten, geschwefelten Harze. Dieses wird nun zur Erzielung einer gut und rasch trocknenden Grundierungsmasse oder zum Zwecke der Erzeugung geeigneter Mal- und Anstrichfarben mit einem Gemenge von 80 Tl. Salzsäure und 80 Tl. Wasser $^1/_2$ Stunde gekocht, worauf man nach 1stündigem Stehen bei 75° abkühlt, die Salzsäure abgießt und die Harzmasse neutral wäscht oder neutralisiert. Das Präparat erstarrt in kurzer Zeit, ist zwischen 30 und 40° leicht in Terpentinöl oder Leinöl sowie auch in Mineralölen löslich und gibt, ohne weitere Behandlung mit Farben verrieben, Anstrich- oder Malfarben von sehr guten Eigenschaften.

Zur Herstellung wetterbeständiger Anstriche verwendet man nach **D. R. P. 161 585** eine Mischung von Karnaubawachs, Olivenölseife und Wasserglaslösung.

Ein festhaftender, durch Abwaschen nicht entfernbarer Wasserfarbenanstrich wird nach **Norw. P. 21 416/09** aus gleichen Teilen Asbest, Bleiweiß, Kreide, Harzlack und Leimwasser 1 : 4 unter Zusatz von Farbstoffen erhalten. Nach 24 Stunden ist der Anstrich vollständig trocken.

Zur Herstellung einer ölfreien Anstrichmasse verkocht man nach **F. P. 451 426** 6 l Petroleum, 4 kg Kolophonium, 2 kg Terpentinöl, 6 kg Bariumcarbonat und 100 g Rußschwarz, ferner dieselben Stoffe mit Zusatz von 2 kg Zinkweiß, worauf man die beiden Gemenge mischt und sie mit den nötigen Erdfarben vermahlt.

Ein billiges Farbstoffbindemittel wird nach **Schwed. P. 34 191/11** hergestellt aus 7 Tl. braunem Holzteer, 5 Tl. Terpentin und etwas Robbentran.

Nach **F. P. 442 304** mischt man zur Herstellung einer weißen Ölfarbe 42 Tl. einer 25grädigen Natriumwasserglaslösung mit 30 Tl. einer 18grädigen Aluminiumsulfatlösung, wäscht den Niederschlag aus, preßt und trocknet ihn, verteilt ihn in Wasser, vermahlt die Masse mit Lithopon oder Antimonoxyd, fügt noch 1% Calciumcarbonat hinzu und vermengt das Ganze mit Öl.

Nach **F. P. 454 742** behandelt man zur Herstellung eines ölartigen Stoffes, das als Farbenbindemittel dienen soll, 1,5 g salicylsaures Natron, 0,5 g Carbaminsäureäthylester und 0,5 g Chininchlorhydrat unter Zusatz von Dijod-p-phenolnatriumsulfonat nacheinander mit 2 ccm Wasser, 0,8 ccm 10proz. und 0,3 ccm 50proz. Schwefelsäure. Beim Erwärmen scheidet sich das Produkt aus, das die Eigenschaft hat, gewisse Metalloxyde oder Farbstoffe zu binden.

Ein Farbenbindemittel aus isländischem Moos wird nach **D. R. P. 192 080** in der Weise hergestellt, daß man das Moos etwa 25 Minuten bei 170° röstet und unter Zusatz von etwas Soda fein mahlt.

Zur Herstellung eines mit Wasser und mit Ölen mischbaren Farbebindemittels, das für Farben Anwendung finden soll, die zum Anstreichen von Mauerwerk, Metall, Holz, Faserstoffen u. dgl. dienen, werden nach **D. R. P. 228 633** Mineralölrückstände mit einer bestimmten Menge Schwefelsäure kräftig durchgerührt, so daß man 2 Schichten erhält, von denen die untere teerähnliche Masse auf 50—60° erwärmt wird, um die Sulfonierung zu Ende zu führen. Man neutralisiert das Produkt zunächst mit verdünnter Alkalilauge, setzt schließlich Ammoniak hinzu und erhält eine homogene Masse, die sich unbegrenzte Zeit hält ohne Wasser abzusetzen. Sie läßt sich mit Ölen zu flüssigem Firnis mischen, der sich leicht mit schwarzen oder dunklen Farbstoffen vereinigt.

Zur Herstellung einer farbigen, lackartigen Deckmasse bläst man nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1914, 166** 1—2 Stunden Luft in ein geschmolzenes Gemenge von Stearinpech, Montanwachs und einem Farbstoff.

Die Farbmasse des **A. P. 1 421 625** besteht aus dem Pigment, einem Aluminium- und Zinkstearatgemisch und dem Farbträger.

Als gut brauchbare Anstrichfarben dienen ferner höchst konzentrierte Auflösungen von Chlorzink oder Zinkvitriol mit Zinkweiß angeteigt und mit etwas Soda oder Borax verrührt. Die Anstriche trocknen, je nach der Trockenheit der Atmosphäre, binnen 2—4 Stunden, sie sind matt, weiß, sehr haltbar, decken wie Ölfarbe und kommen billiger zu stehen als diese, nur muß bei trockener Witterung gestrichen werden. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1858, 1085.)**

Das firnisartige Farbanstrichgemenge des **A. P. 1 411 550** besteht aus venetianischem Terpentin, gekochtem Leinöl, einer alkoholischen Schellacklösung, Fullererde und Antimonbutter.

Zur Herstellung einer klaren, flüssig bleibenden Anstrichmasse verseift man Kolophonium nach **D. R. P. 166 563** mit der maximalen Menge Zinkoxyd, von dem ein Teil durch Magnesia ersetzt sein kann und vermischt diese Seife mit einem neutralen Wollfett, das geringe Mengen Magnesiaseife enthält, in schwerem Steinkohlenteeröl als Lösungsmittel. Man braucht für 1 Tl. des präparierten Wollfetts 0,33—1 Tl. Harz und 0,75—0,80% des Gewichtes der mit etwas Zinkoxyd versetzten gelbbraunen Schmelze an schwerem Braunkohlenteeröl. Das Produkt dient als wetterfeste Anstrichmasse, kann auch auf stark alkalische frische Kalk- und Zementwände aufgebracht werden und läßt sich nach dem Eintrocknen mit Schmierseife- oder Sodalösung abwaschen. Solche gut deckende, durch Verseifung von Wollfett und Harz mit Zinkweiß hergestellte Anstrichfarben sind unter dem Namen „Stadolin" im Handel. Die Farbe ist öllackartig, trocknet schnell, wird dann außerordentlich hart und spröde, und neigt deshalb zum Abspringen. Auch das Handelsprodukt „Cyklopos" ist eine Harzseife, bei deren Herstellung man sich des Wasserglases als Verseifungsmittel bedient.

Zum Anstreichen von Holzgegenständen und Mauerwerk bestreicht man die geglätteten Flächen mit einer Emulsion von heißem Seifenwasser, 100 Tl. Lederleim, 10—15 Tl. Kopallack oder Leinölfirnis und so viel Trockenfarbe, daß die Masse spachtelbar wird. Sie erhärtet in 1 bis 2 Stunden und kann dann mit Glaspapier abgeschliffen werden. **(D. R. P. 323 154.)**

209. Feuer-, alkali-, säurefeste Anstriche.

Zur Herstellung hitzebeständiger Anstrichfarben, die bei höherer Temperatur keine Farbenänderung erfahren oder wenigstens nach dem Erkalten den ursprünglichen Farbton wieder annehmen, dienen außer einigen lichtbeständigen Teerfarblacken unter den Mineralfarben besonders Zinkoxyd, Ultramarin, Chromoxydgrün und Zinnober, die überdies die Eigenschaft besitzen, anderen für den vorliegenden Zweck nicht geeigneten Farben in geeigneter Mischung größere Hitzebeständigkeit zu verleihen. **(Farbenztg. 17, 1446.)**

Die konzentrierte Lösung der wasserfreien fettsaueren Tonerde in Terpentinöl gibt einen Lack, dessen Aufstriche zwar nicht den hohen Glanz eines Harzlackes besitzen, sich jedoch durch größere Biegsamkeit und große Temperaturbeständigkeit auszeichnen. An der Luft trocknen die überzogenen Metallgegenstände langsam, rascher bei einer Temperatur von 50°. Um die Tonerdeseife darzustellen, versetzt man eine dünne, kochende Kernseifenlösung so lange mit Alaun oder schwefelsaurer Tonerdelösung, als noch eine Abscheidung von weißer, wasserhaltender Tonerdeseife erfolgt, wäscht letztere mit heißem Wasser zur Entfernung der anhängenden Salzlösungen aus und befreit sie durch Erwärmen von ihrem Hydratwasser. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1872, 1376.)**

Der Hitze ausgesetzte Zimmerdecken streicht man, um sie dauerhaft weiß zu erhalten, mit einem ölfarbartigen Brei von Zinkoxyd und Wasserglas. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1872, 1622.)**

Eine feuer- und wasserbeständige Anstrichmasse ist nach **D. R. P. 72 801** auch erhaltbar, wenn man aus einem unter Druck verkochten Gemenge von 1 kg Wasserglas und 0,25 kg Casein die klare Lösung abgießt und sie mit 20 g kohlensaurer Magnesia, 10 g Borax, 15 g Zinkoxyd, einer genügenden Menge kohlensauren Kalkes, den erforderlichen Erdfarben und 30 g Natriumpyrosphosphat vermischt.

Eine feuerfeste Anstrichmasse wird nach **D. R. P. 58 841** hergestellt durch Verreiben von 4 Tl. eines Pulvers, das man durch Vermischen von 45 Tl. wasserhaltigem Magnesiumsilicat, je 5,5 Tl. Dextrin und Gips, je 2 Tl. Calciumcarbonat und Alaun und 1 Tl. Kochsalz erhält mit 3 Tl. kochendem Wasser.

Zur Herstellung eines feuersicheren, schneeähnlichen Anstrichmittels für Christbäume setzt man der z. B. aus Zinkweiß und Dextrin bestehenden Farbe nach **D. R. P. 151 448** kleine Mengen von Soda und Weinsäure zu, die beim Anrühren mit Wasser Kohlensäure entwickeln, so daß die Masse zu einer schaumigen, porösen Farbe aufquillt, die den Eindruck frischgefallenen Schnees macht.

Nach **E. P. 3353/1912** erhält man eine feuerbeständige Farbe durch Vermischen einer Lösung von Quarz, Pottasche, Kreide und Bleioxyd in Alkali mit Asbestpulver.

Eine feuerfeste Anstrichfarbe wird nach **D. R. P. 247 372** hergestellt durch Vermischen von 100 kg leinölsaurem Blei und 250 kg Terpentin mit 75 kg Asbestpulver, 100 kg (z. B.) Bleiweiß und 75 g eines basischen Ammoniummagnesiumphosphates, das man erhält, wenn man eine Lösung von 40 kg Ammoniumphosphat in 40 l Wasser und 60 l 22grädiger Ammoniakflüssigkeit mit einer heißen Lösung von 90 kg Magnesiumsulfat in 40 l kochendem Wasser versetzt. Das basische Doppelsalz wird filtriert und bei 50° im Luftstrom getrocknet. Mit dieser Farbe bestriche-

nes Holz brennt während 2 Minuten in die Flamme eines Bunsenbrenners gehalten nicht an, sondern verkohlt nur und auch nach dieser Zeit bleibt die Flamme lokalisiert und verbreitet sich solange als der Anstrich nicht zerstört ist nur äußerst langsam. Der Anstrich eignet sich deshalb besonders als Anstrich für Dynamomaschinen und Dampfkessel. **(D. R. P. 247 372.)**

Einen feuerfesten Anstrich soll man nach **A. P. 1 399 026** durch Verrühren von Firnis mit Zinnoxyd erhalten können.

Zur Herstellung von alkalibeständigen Schutzüberzügen, Imprägnierungen, Auskleidungen und Anstrichen verwendet man die Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Schwefelammonium allein oder mit Lösungsmitteln und Zusätzen. Man erhält beim Verkochen der Bestandteile unter vermindertem oder gewöhnlichem Druck Überzüge, die sich besonders zur Bereitung alkalibeständiger Deckschichten für elektrische Leitungsdrähte eignen. **(D. R. P. 246 038.)** Vgl. **Elektrochem. Z. 1914, 328.**

Die Grundmaterialien zur Herstellung säurefester Anstriche sind neben harten Harzen (besonders Bernstein), Wachs, Paraffin und Kautschuk, in erster Linie Teer und Asphalt, da diese beiden Stoffe, letzterer in besonders hervorragendem Maße, sich durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation auszeichnen. Reiner Asphalt ist völlig säurebeständig, doch sind natürlich die mit ihm hergestellten Anstriche stets dunkel gefärbt und in dem Maße, als gewisse säurebeständige Anstrichpräparate des Handels heller sind, enthalten sie weniger Asphalt und zeigen dementsprechend auch geringere Säurebeständigkeit. Alle derartigen Anstriche (zu ihnen sind auch die Asphaltlacke, Siderosthen und Preolit zu zählen) enthalten als Pigmente nur Kaolin, Schwerspat, Ocker, Eisenoxydfarben, Kobaltblau und Lithopon, da alle anderen Mineralfarben (vor allem gilt dies für die Metallverbindungen) säureunbeständig sind. Besonders die Blei- und Zinkfarben sowie das Ultramarin dürfen ihrer Säureempfindlichkeit wegen nicht verwendet werden. Leim, der als Bindemittel bei Herstellung säurefester Anstriche dient, wird zweckmäßig durch Zusatz von 2—3% chromsaurem Kali unlöslich gemacht. Schließlich erhalten die Anstriche zur Erhöhung ihrer Widerstandsfähigkeit einen Paraffinüberzug. Bewähren sollen sich die hierher gehörenden Schuppenpanzer-, Bessemer- und Zonkafarben des Handels.

Zum Schutze verputzter Wände gegen Säuredämpfe überstreicht man sie noch feucht zweimal mit verdünnter Schwefelsäure (1 Tl. englischer Schwefelsäure auf 2 Tl. Wasser); es entsteht auf diese Weise eine sehr dünne Schicht von Gips, die den Schutz, namentlich gegen Essigsäuredampf, bewirkt. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1868, 1198.)**

Nach **D. R. P. 248 779** sind hochchlorierte, mindestens 25% Chlor enthaltende Produkte aus Ölen, Fetten, Wachsarten, Harzen, Petroleum oder ihren Destillationsprodukten als Zusätze zu indifferenten Anstrich- und Imprägnierungsmitteln sehr geeignet da sie der Einwirkung von Salpetersäure, Flußsäure sowie warmer, 20—30proz. Schwefel- und Salzsäure widerstehen. Man verwendet die Körper für sich oder gelöst in organischen Lösungsmitteln, allein oder mit anderen Leinöl- oder Kopallacken und den verschiedensten giftigen oder ungiftigen Pigmenten.

Säurefeste Anstrichmittel erhält man nach **D. R. P. 251 710** durch 2 Monate lange Behandlung bituminöser Körper (Erdpeche, Destillationsrückstände) bei etwa 25° mit Salzsäure von 1,25 oder mit Schwefelsäure von 1,116 oder mit Salpetersäure von 1,054 spez. Gewicht. Ähnlich werden alkalibeständige Anstrichmittel erhalten, wenn man dieselben Körper ebenso lange mit Kalkmilch oder 25proz. wässeriger Ammoniaklösung oder mit Natronlauge vom spez. Gewicht 1,1 behandelt. Nach der Behandlung trennt man die Flüssigkeiten, in die ein Teil der zersetzungsfähigen organischen Substanz übergegangen ist, mechanisch ab, neutralisiert die Reste basischer bzw. saurer Körper, wäscht dann völlig neutral, trocknet die bituminösen Stoffe und verarbeitet sie mit Terpentinöl oder leichten Teerölen oder anderen Lösungsmitteln. Man filtriert dann, damit die absichtlich erzeugten unlöslichen organischen Zersetzungsprodukte als Rückstände hinterbleiben und nicht in die gelösten Schutzkörper gelangen.

Durch Zusatz einer Lösung von Wachs in Benzin zu einem gewöhnlichen Lack erhält er säurefeste Eigenschaften. **(A. P. 1 411 050.)**

210. Firnisfreie, wetterbeständige, (druckwasserfeste, hygroskopische) Anstriche.

Über die Bekämpfung der Mauerfeuchtigkeit durch Anstriche, besonders mit **Kessler**schen Fluaten, Antinonnin, Chloridin oder einfacher mit verdünnter Schwefelsäure, Tonerdesulfatlösungen usw. siehe **Farbenztg. 1917, 517 u. 540.**

Der sog. Schwefelteer (Benzasphalt, Benzit), erhalten durch Verschmelzen von 2 Tl. Schwefel mit 3 Tl. Steinkohlenteer bei gelindem Feuer, diente, mit Steinkohlenteer, Kienöl usw. verdünnt oder auch bis zum Flüssigwerden erwärmt, als Anstrich, um Gegenstände von Holz, Eisen oder Stein vor Fäulnis, Rosten oder Verwitterung zu schützen. **(Dingl. Journ. 157, 317.)**

Eine gegen Wasser und Chemikalien beständige Anstrichmasse wird nach **D. R. P. 11 498** erhalten durch Vermengen eines abgebundenen, erhärteten und pulverisierten Mörtels aus 1 Tl. gelöschtem Kalk und 2 Tl. Quarzsand mit 50 bzw. 15% künstlichem Erdharz (Nebenprodukt der Paraffin- und Mineralölfabrikation), je nachdem, ob die Masse nur gegen Chemikalien beständig sein oder auch höhere Temperaturen aushalten soll.

Feuchte Mauern sollen nach **D. R. P. 14 072** einen Anstrich aus 5 Tl. Terpentin, 10 Tl. Harz und 1 Tl. Sägemehl erhalten.

Über Herstellung einer wasserdichten Anstrichmasse aus 60 Tl. Paraffin, 15 Tl. Wachs und 30 Tl. palmitinsaurer Tonerde (die man durch Fällen einer Lösung von Palmölseife mit Alaun erhält) siehe **D. R. P. 19 298.**

Ein wasserdichter Anstrich für Steine oder Verputz wird nach **D. R. P. 20 725** erhalten aus einer verseiften Mischung von Kolophonium oder Wachs mit palmitinsaurer Tonerde und Ätznatronlauge. Der trockene Anstrich wird durch Überspülen mit einer schwachen, wässerigen Lösung von schwefelsaurer Tonerde unlöslich gemacht.

Eine wetterfeste Putz- und Anstrichmasse wird nach **D. R. P. 64 351** erhalten durch Ablöschen von 25 Tl. gebranntem, stark magnesiahaltigem Kalkstein mit 10—20 Tl. einer 30—33 proz. Chlormagnesiumlösung und Vermischen mit etwa 5—10% vom Gewicht des Magnesiakalkes an roher Ölsäure. Dieser Magnesiakalkseife können dann, je nach dem Verwendungszweck, neutrale Stoffe verschiedener Art (Sand, Sägespäne, Zinkweiß, Kuhhaare u. dgl.) zugesetzt werden.

Eine wetter- und säurefeste Anstrichfarbe wird nach **D. R. P. 72 586** aus 50 Tl. dickem Terpentin, 5 Tl. venezianischem Terpentin, 5 Tl. Ölsäure und 30 Tl. Benzin oder 50 Tl. Terpentinöl mit Kieselgur, Kaolin oder anderen Füll- oder Deckstoffen hergestellt.

Zur Ausführung von Schrift auf frischem Zement verwendet man nach **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 54** am besten einen Asphaltlack, dem man durch Zusatz von trockenem Schwarz höhere Deckkraft verleiht; evtl. verdünnt man ihn mit Benzin. Der Asphalt ist überhaupt das beste Schutzmittel für Mauern, besonders wirksam dann, wenn er in irgendeinem flüchtigen Lösungsmittel mehrere Male auf die gereinigte getrocknete Maueroberfläche aufgestrichen wird. Alle anderen Anstrichmittel werden in kurzer Zeit zerstört.

Die wasserfesten Anstrichfarben des **D. R. P. 317 783,** die nach dem Zusatzpatent **D. R. P. 336 826** durch Zufügen von Teeröl bessere Produkte geben, sollen besondere Vorteile aufweisen, wenn sie mit Teerölen des Erdöles, z. B. Petroleumteeröl, vermischt werden. Die so entstandenen innig vermischten Farben sind heller und lebhafter und besonders zur Kennzeichnung optischer Signale und Seezeichen geeignet. **(D. R. P. 227 189,** Zusatzpatent zu **301 783.)**

Eine sehr widerstandsfähige Anstrichmasse wird nach **D. R. P. 10 685** hergestellt durch Vermischen von 70° warmem Teer mit der gleichen Menge Zement oder hydraulischem Kalk.

Nach **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 397** ist eine Lösung von 1 Tl. Paraffin und 2—3 Tl. schwerem Steinkohlenteeröl, besonders wenn man sie recht heiß anwendet, sehr geeignet, Mauern vor der Einwirkung des Wetters zu schützen. Auch Caseinfarben mit Paraffin, Ceresin und kalkfesten Farbstoffen sollen sich zur Herstellung von Anstrichen auf nicht ganz alkalifreien Zementoberflächen bewährt haben, da sie keine durch Alkali verseifbaren Bestandteile enthalten.

Zur Erzeugung wetterbeständiger und doch gleichzeitig gas- oder dampfdurchlässiger Überzüge auf Mauerwerk bestreicht man es mit einer beständigen Emulsion von Carnaubawachs, Olivenölseife und Wasserglaslösung. Das Präparat, das auch mit Zerstäubungsapparaten aufgetragen werden kann, eignet sich überdies als Bindemittel für neutrale pulverförmige Farben und in der Freskomalerei. **(D. R. P. 161 585.)**

Nach **D. R. P. 244 307** ist ein inniges Gemenge von Teer und Ton, dessen Herstellung in **D. R. P. 216 212** beschrieben ist, besonders als wetterbeständiger, schwer verbrennlicher, in der Wärme nicht weich werdender Anstrich geeignet; man kann das Gemenge mit Wasser beliebig verdünnen und bei gewöhnlicher Temperatur durch einfachen Pinselauftrag auch auf feuchten Mauerflächen anbringen, wo der Anstrich fest haftet. Nach **Techn. Rundsch. 1918, 134** erhält man eine für Anstrichmassen besonders geeignete Emulsion von Asphalt mit fettem Ton in der Weise, daß man in einem Dampfdoppelkessel mit Rührwerk 35 Tl. fetten Ton und 40 Tl. Wasser zu einem dicken Brei verrührt, bei 90° 25 Tl. Asphalt oder eine Mischung von Asphalt mit Goudron, Pech, Teer usw. einfließen läßt und bis zur Erreichung der Streichfähigkeit mit Wasser verdünnt.

Zur Herstellung einer streich- und bindefähigen Masse aus Kalk und Teer für Anstrich-, Bau-, Polierzwecke läßt man eine Mischung von entöltem sog. Stabilteer und Kalk mit Rohteer versetzt an der Luft stehen bis die Masse starr wird. Das Mengenverhältnis von Kalk und Teer soll so gewählt werden, daß sich eine basische Flüssigkeit abscheidet, die man als Desinfektions-, Imprägnierungs- oder Konservierungsmittel verwenden kann. **(D. R. P. 340 580.)**

Nach **E. P. 2405/1912** vermischt man zur Herstellung beständiger Bleiweißpigmente eine Lösung von Soda oder Ätznatron und Natriumpalmitat oder die fertige Seife mit einer Lösung von Bleinitrat oder einem anderen Bleisalz.

Zur Herstellung einer wetterfesten Anstrichmasse, die lange Zeit gebrauchsfähig ist, wenn sie in dem Aufbewahrungsgefäß zuweilen umgerührt wird, verarbeitet man 6 Tl. Portlandzement, 1 Tl. Wasser und 2 Tl. Teer mit 2 Tl. Carbolineum oder einem anderen Öl als Verdünnungsmittel. **(D. R. P. 292 287.)**

Zur Herstellung schützender Überzüge auf Flächen aller Art bestreicht man diese mit einer wässerigen Aufschlämmung von Asphalt, Pech (unter evtl. Zusatz von Schwefel, Graphit, Talkum, Seifen) und Ton und behandelt die eingetrockneten Schichten mit Lösungsmitteln wie Erdöl, Terpentinöl usw., die evtl. auch Mineral-, Paraffin-, Anthracenöl usw. enthalten können, so daß die organischen Anstrichbestandteile, gelöst oder angelöst, feste Bindung der mineralischen Anstrichbestandteile bewirken. **(D. R. P. 296 271.)** Nach dem Zusatzpatent verflüssigt man die mit Hilfe wässeriger Pasten aus gemahlenem Pech oder Asphalt und Ton hergestellten Überzüge vorübergehend statt durch Lösungsmittel durch Wärme. **(D. R. P. 298 708.)**

Zur Bereitung eines wetterbeständigen Farbenbindemittels vermischt man in Wasser unlösliche Farbkörper mit Emulsionen fester Kohlenwasserstoffe. **(D. R. P. 321 113.)**

Eine gegen Wasserdruck beständige Guß- oder Putzmasse für Mauerwerk besteht nach **D. R. P. 184 583** aus 20—35 Tl. Harz, 30 Tl. Gips, 20—30 Tl. Sand, 5 Tl. Schwefel, 2 Tl. Petroleum und 8 Tl. Carbolineum, mit oder ohne Zusatz von Farbstoffen.

Für manche Zwecke ist es erforderlich, hygroskopische Anstrichmassen zu verwenden, z. B. zum Trockenhalten von Versandgefäßen bzw. zum Aufsaugen der in den Fässern enthaltenen Feuchtigkeit. Über die Herstellung eines solchen Mittels aus Chlorcalcium, Ziegelmehl oder Bimssteinpulver und einem Klebstoff siehe **D. R. P. 71 538.**

211. Schwedische und ähnliche Anstrichmassen.

Unter schwedischer Farbe versteht man nach **H. Brand, Farbe und Lack 1912, 350** eine billige Anstrichmasse für rohes Holz oder Mauern, die gegen Witterungseinflüsse beständig ist, sich billig herstellen läßt und nach einmaligem Überstreichen genügend deckt. Man verrührt 4 kg Roggenmehl mit 8 l Wasser zu einem dünnen Brei, gießt diesen zur Kleisterbildung in etwa 25 l kochendes Wasser, versetzt zu gleicher Zeit mit 600 g pulverisiertem Zinkvitriol, fügt schließlich noch in der Wärme eine Lösung von 700 g Kolophonium in 3,5 kg Fischtran hinzu, färbt evtl. mit hellem Ocker, grüner Erde, Schlemmkreide, gelöschtem Kalk oder Bolus, läßt erkalten und verdünnt die Masse evtl. mit heißem Wasser.

Eine schwedische Farbe von anderer Zusammensetzung erhält man durch Verkochen von 17 l Wasser, $^1/_2$ kg Eisenvitriol, 1 kg Leinöl, 1 kg Kochsalz und 1 kg einer mysteriösen Substanz, die in der Originalvorschrift als Kalkäther bezeichnet wird. Die Masse wird heiß aufgetragen; wenn der Anstrich nach 4—5 Jahren wiederholt wird, so ist die Erhaltung der äußeren Holzfarbe für immer gesichert. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1848.)**

Andere Bereitungsvorschriften für diese auch mit dem Namen finnische oder russische Farbe bezeichneten Anstrichmassen finden sich in **Farbe und Lack 1912, 370**; vgl. **ebd. S. 378.** Vgl. auch **Dingl. Journ. 156, 320.**

Eine nicht hygroskopische, gegen Seifenwasser und andere zerstörende Einflüsse widerstandsfähige Anstrichmasse stellte schon **Sorel, Polyt. Zentr.-Bl. 1858, 672, 1031** u. **1085** her aus 30 Tl. 50grädiger Chlorzinklösung, 4 Tl. Kartoffelstärke, je 1 Tl. Weinstein- und Salzsäure und 64 Tl. Wasser.

Ein anderes Farbenbindemittel, das den Erd- oder Lackfarben an Stelle des Leimes zugesetzt wird, erhält man nach **D. R. P. 56 689** durch inniges Vermengen von gekochtem Leinöl, Dextrin, Borax, Leim und Roggen- oder Weizenmehl.

Vgl. auch die Vorschrift zur Herstellung dieser finnischen Anstrichmassen in **Runges Chemie, Bd. II, 145.** Siehe auch **H. Norrenberg** in **Techn. Rundsch. 1907, 179.** Vgl. **D. Gewerbeztg. 1871, Nr. 2** u. **14.**

Eine Wasserfarbe zum Streichen von Dächern wird nach **Norw. P. 17 617/07** aus 40 Tl. filtrierter Carraghenmoosgallerte mit 1 Tl. Borsäure (oder Alaun oder Alkalichromat), 80 Tl. Kreide und $^2/_3$ Tl. Melasse (evtl. unter Zusatz von etwas Kaolin zur Härtung) hergestellt. Die Masse wird getrocknet, gepulvert und vor dem Gebrauch 20 Minuten in kaltem Wasser stehen gelassen.

Eine Maueranstrichmasse wird nach **D. R. P. 27 997** auch hergestellt durch Verkochen von Blut, dessen Faulen man durch Zusatz von wenig Carbolsäure verhindert, mit Essigsäure, Alaun und gleichen Teilen Porzellanerde unter Zusatz von etwas Wasserglas und Erdfarbe.

In **E. P. 14 137/1912** ist die Herstellung einer Anstrichmasse aus Ton oder Kreide, Leinöl, Rohpetroleum, Terpentinöl, Füll- und Farbstoffen beschrieben.

Nach **C. Puscher, Kunst u. Gewerbe 1872, 164** kann man einen billigen, sehr verwendbaren, allerdings nicht besonders glänzenden, lackartigen Anstrich herstellen durch Lösen von wasserfreier, fettsaurer Tonerde in Terpentinöl. Die Seife selbst erhält man durch Fällung einer verdünnten kochenden Kernseifenlösung mit Alaun oder schwefelsaurer Tonerde; sie wird dann gewaschen und in der Wärme getrocknet. Nach völliger Entfernung des Wassers wird die Seife transparent wie Glycerinseife und löst sich dann in jedem Verhältnis in Terpentinöl. Diese Anstrichmasse eignet sich besonders zum Überziehen von Gegenständen, die höheren Temperaturen ausgesetzt werden sollen, oder auch zum Wasserdichtmachen von Geweben.

Zur Herstellung eines guten Binde- und Anstrichmittels für Holz oder Metall erhitzt man 5 Tl. Kolophonium mit 10 Tl. 10proz. Natronlauge, filtriert, fällt die Seife mit 0,5 Tl. 22proz. Salzsäure und erhitzt die ausfallenden Harzbestandteile nach dem Trocknen mit der gleichen Menge Magnesiumsilicat im Autoklaven unter beständigem Rühren allmählich auf 200°. Bei genügend langer Einwirkungsdauer erhält man eine harte, durchscheinende, mechanisch bearbeitbare Masse. **(D. R. P. 186 280.)**

Die in **D. R. P. 216 212** beschriebene Teer-Tonemulsion eignet sich, da man sie beliebig mit Wasser verdünnen kann, zur Herstellung einer dünnflüssigen Anstrichfarbe, die bei gewöhnlicher Temperatur streichbar ist und an nassen Flächen aller Art gut haftet. Da das Gemenge nach dem Abtrocknen kein Wasser mehr annimmt, sind die mit ihm bereiteten Anstriche vollkommen wetterbeständig und haben überdies gegenüber den gewöhnlichen Teeranstrichen den Vorzug, in der Wärme nicht zu fließen und feuersicherer zu sein als die Teerüberzüge der Teerdachpappen. **(D. R. P. 244 307.)**

Bei Herstellung eines Anstrich-, Dichtungs- und Konservierungsmittels aus Teer oder Carbolineum verwendet man als Füllmittel Wiesenkalk (mineralogisch Alm genannt) und erhält so den unter dem Namen Antiguttin im Handel befindlichen Almteer, der so dehnbar ist, daß er den Bewegungen der Unterlage zu folgen vermag und bei starkem Frost nicht reißt, andererseits aber auch nicht tropft und in jeder beliebigen Konsistenz hergestellt werden kann, ohne daß man bei der Fabrikation Dampf oder komplizierte Apparate braucht, da man das Produkt durch einfaches Kneten bei gewöhnlicher Temperatur herstellen kann. **(D. R. P. 279 581.)** Nach dem Zusatzpatent mischt man statt Teer oder Carbolineum andere bituminöse Stoffe, z. B. mexikanischen Asphalt mit Wiesenkalk und erhält so ein trockenes Pulver, das, mit Teer oder Teerölen vermengt, einen elastischen Dachpappenanstrich liefert. **(D. R. P. 289 680.)** — Vgl. **Bd. II [179].**

Einen glatten, glänzenden Anstrich liefert auch ein Gemisch von Kalk in wässeriger Aufschlämmung mit Teer. **(D. R. P. 318 699.)**

212. Schiffsbodenfarben allgemein.

Eine Zusammenstellung der wichtigen Schiffsbodenfarben bringt **H. Rebs** in **Lack- u. Farb.-Ind. 1912, 1.**

Eine kurze Zusammenfassung über Schiffsbodenfarben findet sich ferner in **Farbe und Lack 1912, 156.** Vgl. **C. Coffignier, Chem.-Ztg. 1909, 652.**

Die Schiffsbodenfarben sollen den unter Wasser befindlichen Schiffsteil vor vorzeitiger Zerstörung durch Seewasser bewahren und sind, je nach dem Material des Schiffes, entweder festhaftende Rostschutzmittel oder, bei hölzernen Schiffen, Mittel, die den Bohrwurm abhalten und in beiden Fällen das Festwachsen von Pflanzen und Tieren am Schiffsboden verhindern sollen, da diese Krusten die Geschwindigkeit des Schiffes oft bis zu 50% verringern.

Ein längere Zeit im Hafen liegendes Schiff soll einen schnell abblätternden Anstrich mit Giften gegen tierische und pflanzliche Lebewesen erhalten, während der bewegte Schiffskörper unter Wasser zweckmäßiger mit einem langsam abblätternden Anstrich versehen wird, der weniger giftig wirkt, da in diesem Falle die Oberflächenreibung und die Schwierigkeit der Ansiedelung der Tiere und Pflanzen während der Fahrt auf offener See ihr übriges tun. Alle Schiffsbodenanstriche haben jedoch nur bedingten Wert, da sie die Korrosion des Schiffskörpers nicht verhindern können, wenn zwischen dem Eisenbau und anderen Metallen, z. B. Wasserzuleitungs- und -ableitungsröhren, die meist aus Kupfer hergestellt werden, eine galvanische Kette geschlossen wird. Noch gefährlicher ist die Zerstörung der Metallplatten, die vom Innern des Schiffes ausgeht und dann besonders in Erscheinung tritt, wenn feuchte Kohlen, die meist auch säurebildende Pyrite enthalten, in direkte Berührung mit den Eisenwandungen kommen. Auf die Innenanstriche, bzw. -auskleidungen der Kohlenkammern, am besten wohl mit Zement, ist daher der größte Wert zu legen. **(V. B. Lewes, Chem. News 59, 197.)**

Die in Wasser unlöslichen, einerseits elastisch dehnbaren, andererseits aber auch genügend harten Schiffsbodenfarben, bestehen zumeist aus einem Firnis, dem pulvrige Metalloxyde zugesetzt werden, oder es sind Asphalt- oder Pechlösungen, denen man je nach einem der genannten Gefährdungsmomente giftige Bestandteile, besonders Kupfer-, Arsenik- oder vor allem Quecksilberverbindungen zusetzt, die, wie z. B. die Salze der Anhydride quecksilbersubstituierter organischer Säuren, trotz ihrer sehr geringen Löslichkeit in Meerwasser lang andauernde sichere Giftwirkung ausüben. Andere Stoffe, die man dem Asphalt- oder Firnisträgern zusetzt, sind Formaldehydharze oder metallisches Kupfer oder Amalgame; letztere werden durch das Seewasser galvanisch gespalten. Schließlich bietet sich ein sehr wirksames Mittel gegen das Anwachsen von Tieren und Pflanzen in gewissen Alkaliverbindungen, die, wie z. B. das Alkalisulfid, -amid, -cyanamid, bei Zutritt von Wasser Alkalilaugen abspalten. **(O. Ward, Seifens.-Ztg. 41, 1283.)**

Erwähnt sei noch, daß man die Anstriche zweckmäßig stets auf einen Untergrund von guter Rostschutzfarbe aufbringt, und daß man als Bindemittel für metallische Giftstoffe am besten eine alkoholische Harzlösung verwendet, weil diese im Wasser feine Sprünge bekommt, durch die das Gift in dem Maße langsam an die äußere Oberfläche abgegeben wird als sich der Harzüberzug zersetzt. Die meisten Metalle unterliegen in dem intensiv wirkenden Elektrolyten, den das Meerwasser bildet, mehr oder weniger stark der Korrosion, wobei das der Zerstörung anheimfallende Metall die Anode darstellt, während als Kathode die verschiedensten Vorrichtungen und Stoffe in Betracht kommen können (Metallröhren, die den Abdampf direkt in das Seewasser leiten, Bleiteile oder Kupferteile des Kondensators, verschiedene Bestandteile des Anstriches, sogar auch Seetang). Um den meistens kupfernen Schiffsboden zu schützen empfiehlt es sich daher, statt der bisher verwendeten Kupfer-, Quecksilber- usw. enthaltenden Firnis-, Asphalt- oder Zementüberzüge, Blei- oder Zinn- oder Bleizinnlegierungen oder auch eine bestimmte Eisenoxydsorte als schützenden Belag aufzutragen. **(Bengough,** Referat in **Elektrochem. Zeitschr. 18, 136.)**

In **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1886, 1003** findet sich die interessante Angabe, daß eine während mehrerer Jahre an einem Schiffsboden angebrachte Celluloidplatte nicht nur völlig unverändert blieb, sondern auch im Gegensatz zu den umliegenden Holzteilen keine Spur eines Ansatzes von Seetieren oder -pflanzen zeigte. Die Platte war 1,5 mm dick und 1 qm groß, die Masse selbst hatte während der Fabrikation keinerlei besondere Zusätze erhalten; es dürfte sich daher empfehlen, Versuche mit einer solchen Schiffsbodenbekleidung auszuführen.

213. Schiffsbodenfarben ohne Metallsalze.

Ein Schutzfirnis für Schiffsböden besteht nach **B. H. Wood, Ber. d. d. chem. G. 1872, 441** aus einer Lösung des getrockneten Saftes von Euphorbiaceen in Terpentinöl oder Benzol u. dgl.

Nach einer anderen Vorschrift **(D. R. P. 75 504)** setzt man dem Grundmaterial für Schiffsanstriche, also dem Spiritus- oder Öllack Hydrazin in der Menge von 1—10% zu. Das Hydrazin soll stark giftig auf niedere Lebewesen des Seewassers einwirken.

In **D. R. P. 92 996** wird empfohlen den Schiffsbödenanstrichen Metanitroparakresol zuzusetzen, da dieser Körper gegenüber den entsprechenden organischen Basen den Vorzug hat, bei gewöhnlicher Temperatur fest zu sein und mit Anstrichfarben gut trocknende, schnell erhärtende Verbindungen zu liefern.

Nach **F. P. 393 764** sind die Alkalisalze des Dinitro-o-Kresols (Antinonnin), die als Vertilgungsmittel Anwendung finden, wegen ihrer Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln zur Bereitung von Lacken nicht geeignet. Das Dinitro-o-Kresol selbst ist dagegen löslich und kann allein oder in Mischung mit anderen präservierenden Stoffen als Schiffsanstrich u. dgl., wo es auf fäulniswidrige oder antibakterielle Wirkung ankommt, verwendet werden.

Zur Herstellung von Schiffsbodenfarben vermischt man die üblichen Anstrichmassen mit 10% des Farbgewichtes, bzw. 0,1% des Holzvolumens, Äthern oder Estern bzw. Oxy- oder Aminoderivaten der Naphthole. Diese Naphtholabkömmlinge, besonders die Äther oder Ester kann man auch zur Vertilgung pflanzlicher oder tierischer Schädlinge auf Nutzpflanzen verwenden. **(D. R. P. 285 261.)**

Ein Schutzüberzug für unter Wasser befindliche Teile von Schiffen, Pfählen oder Landungsbrücken besteht aus einer äußeren Schicht von freiliegendem Schwefel, den man auf eine noch nicht völlig erhärtete Schicht eines in Wasser unlöslichen Klebstoffes aufsiebt. **(D. R. P. 169 407.)**

Eine Anstrichmasse für Schiffe besteht nach **D. R. P. 174 746** aus 30% Steinkohlenteer, 10% Schwefelkohlenstoff, 10% gelbem Phosphor, 20% Schwefel, 0,5% eingedampftem und dann pulverisiertem Lysol (!), 20% ebenso behandeltem Tabakabsud, 0,5% eingedampftem Essigsprit (!) und 9% Leinöl.

Zur Herstellung einer Schiffsbodenanstrichfarbe erwärmt man nach **Dän. P. 16 771/12** die Lösung von 1 l Steinkohlenteer in 3 l Petroleum und erhält so eine dickflüssige pechartige Masse als untere Schicht, die mit Asphalt oder mit Kreide vermischt als Kitt dient, während die oben befindliche, gelbe, ölartige Flüssigkeit mit 4 Tl. Petroleum, 1 Tl. Firnis und der nötigen Farbstoffmenge vermahlen die Schiffsbodenanstrichfarbe liefert.

Zur Herstellung eines seewasserbeständigen Teerölfirnisses löst man nach **D. R. P. 254 767** in 100 Tl. irgendeiner Teerölsorte vom Siedepunkt 180—250° nach ihrer Reinigung mit Natronlauge und Schwefelsäure 5—10 Tl. Talg, Wollfett oder Rüböl, läßt unter Umrühren 21 Tl. 66grädiger Schwefelsäure einfließen, wobei die Temperatur nicht über 50° steigen darf, zieht nach etwa 1 Stunde das am Boden befindliche Säureharz ab und oxydiert das Gemenge des Öles mit frisch gelöschtem Kalkbrei mittels Ozons oder ozonhaltiger Luft. Man erhält so ein klares braungelbes Öl, das einen dauerhaften elastischen und billigen Anstrich liefert und sich besonders zur Herstellung von Schiffsbodenfarben eignet.

Die Herstellung einer ähnlich zusammengesetzten Schiffsbodenfarbe aus Teer, Leinöl, Graphit und Kopal ist in **E. P. 18 308/1911** beschrieben.

Die Vorzüge der nach **D. R. P. 319 199** erzeugten, aus Naphthensäuren gewonnenen Schiffsbodenanstrichfarbe rühmt **H. Borstin** in **Chem.-Ztg. 1922, 312.** Man arbeitet nach der Patentvorschrift in der Weise, daß man die alkalische Lösung der Naphthensäuren mit einer Arsenverbindung oder die schwach sauer gestellte Lösung mit dem betreffenden Schwermetallsalz (Hg, Cu, Ni, Pb) fällt. Die so erhaltenen Naphthenate werden dann mit den üblichen Anstrichbindemitteln, die bis zu 20% Harz enthalten können, angerührt.

Zur Herstellung eines gegen die Einwirkung von Seewasser, Säure oder Lauge unempfindlichen Anstriches wird eine gebräuchliche Lack- oder Anstrichfarbe mit Kochsalz, Kalk und Salz- oder Schwefelsäure behandelt, um schon vorher die Zersetzungen zu bewirken, die sonst erst im Gebrauch durch das Seewasser usw. hervorgerufen werden. Die herabgeminderte Bindekraft der Farbe wird durch Zugabe einer Kautschukbenzinlösung erhöht. **(Ö. P. Anm. 5128/05.)**

Eine andere Schiffsanstrichmasse ist durch den Gehalt an Phenolaldehydharzen gekennzeichnet und eignet sich wegen ihrer sonstigen Eigenschaften auch als Zimmerwandüberzug zum Schutze gegen Schwamm und Ungeziefer. **(D. R. P. 189 947.)** Oder: Man bestreicht den zu schützenden Schiffskörper zuerst mit einem rostschützenden indifferenten Farbanstrich und dann mit einem Außenanstrich, der bei Wasserzutritt alkalische Laugen oder Lösungen in Freiheit setzt, die das Ansetzen der Meerestiere verhindern. Dieser zweite Anstrich wird zweckmäßig mit dem Produkt des Verfahrens **D. R. P. 203 957** (Rostschutzfarbe) hergestellt. **(D. R. P. 257 225.)**

Über Herstellung einer Schiffsbodenfarbe oder eines Schutzüberzuges durch Auftragen von Glaskörnern auf eine Klebschicht, mit der man das zu schützende Material bestreicht, siehe **D. R. P. 265 780.** Die geglättete Glasfläche erhält nachträglich einen Überzug von Farbe oder Firnis.

214. Schwermetall-, namentlich kupfersalzhaltige Schiffsbodenfarben.

Elektrolytisch niedergeschlagenes Kupfer diente früher allein oder mit Zinkoxyd gemischt mit einem Firnis, bestehend aus verschiedenen Harzen und leichten Steinkohlenteerölen als Anstrich für Holz, Gips, Steine und Zemente, Gußeisen und Schmiedeeisen und als Schiffsbodenfarbe. **(Oudry, Polyt. Zentr.-Bl. 1868, 278.)**

Der sog. grüne Firnis bestand nach **Polyt. Notizbl. 1857, 32** aus einer Lösung von harzsaurem Kupferoxyd in Terpentinöl. Zur Herstellung der Kupferverbindung kocht man 15 Tl. Kolophonium mit 18 Tl. Wasser, setzt 2 Tl. Krystallsoda, in 5 Tl. Wasser gelöst, hinzu und kocht weiter unter evtl. Sodazusatz, bis das Harz aufgelöst ist. Zu der geklärten Lösung wird eine Lösung von Kupfervitriol hinzugesetzt, der entstehende Niederschlag filtriert und getrocknet.

Eine Schiffsanstrichmasse wird nach **D. R. P. 14 428** erhalten durch Vermischen von 4 kg 75proz. Carbolsäure mit 56 l Leinöl und der Menge trockenen Kupferhydroxyduls, die man durch Umsetzen einer Lösung von 200 kg Kupfervitriol mit 60 kg Traubenzucker und 100 kg Pottasche in der Wärme erhält. Die Masse soll vor dem Auftragen noch mit Leinöl verdünnt werden.

Zur Herstellung einer schützenden Schicht auf Schiffsböden bettet man in die Holzoberfläche nach **D. R. P. 110 055** gepulvertes Kupfer ein, indem man das Holz mit Einkerbungen versieht, und in diese die Kupferspäne einpreßt, so daß sie beim Anschwellen des Holzes festgehalten werden. Die aus dem Holz vorragenden Kupferteile werden durch das Seewasser oxydiert, und es bilden sich giftige, das Holz konservierende Kupfersalze.

Nach **D. R. P. 118 395** setzt man den Schiffsanstrichfarben Cuprocyanid oder Cuprorhodanid, kurz, ein Salz zu, das das Kupfer in der Oxydulform enthält. Nach **E. P. 23 294/1896** wird zu demselben Zwecke ein Zusatz von Cyankalium empfohlen.

Als Anstrichmasse für Schiffsböden eignet sich nach **D. R. P. 192 210** eine Mischung von 50 Tl. Petroleumdestillationsrückstand, 10 Tl. Asphalt, 7 Tl. Holzteer und 30 Tl. Vaselinöl. Man kocht einige Zeit und rührt in die erkaltete dickflüssige Masse 3 Tl. arsenigsaures Kupfer ein. Wesentlich ist, daß man den Gehalt der Masse an Erdölrückständen oder Vaselinöl so groß bemißt, daß der Anstrich stets feucht bleibt, da er eingetrocknet wirkungslos ist.

Zum Schutze von Schiffsböden gegen die zersetzende Wirkung des Meerwassers und gegen Zerstörung seitens der Seetiere und Seepflanzen wird nach **D. R. P. 237 621** ein Anstrich aus 240 kg wasserfestem Firnis, 70 kg rotem Ocker und 60 kg Kupferamalgam verwendet. Letzteres besteht aus 5 Tl. Kupfer und 1 Tl. Quecksilber. Die sich ansetzenden Seetiere bewirken die Zersetzung der Firnisschichten und dadurch Freilegung der Amalgamteilchen, so daß sich ein galvanisches Element bildet, dessen Tätigkeit zur Bildung von Quecksilberdichlorid und Kupferchlorür (wegen des stets vorhandenen Kupferüberschusses im Amalgam) führt. Die beiden Salze bilden das stark giftige Doppelsalz, das an dieser Stelle die Seetiere zum Absterben bringt, während die anderen Orte der Nachbarschaft unter der schützenden Firnisschicht vorläufig unverändert bleiben.

Nach **D. R. P. 107 237** setzt man Schiffsbödenanstrichmassen als wirksamen Bestandteil Schwermetall-Xanthogenate in fester Form oder in Schwefelkohlenstofflösung zu. Sie sind giftig und haben zugleich färbende Eigenschaften (z. B. amyl-xanthogensaures Kupfer).

Eine Schiffsanstrichfarbe wird nach **D. R. P. 246 154** hergestellt aus einem während 5 bis 6 Stunden vermahlenen Gemenge von 75 kg wasserfestem Firnis, 30 kg rotem Ocker, 20 kg entwässertem Kupfersulfat oder Kupferchlorid und 8 kg Kupferpulver. Die Zusammensetzung der Masse ist so gewählt, daß sich nach Bloßlegen der Kupferchlorid- und Kupferteilchen infolge Zerstörung des Firnisses durch das Kochsalz des Seewassers Kupferchlorür bildet, das im Entstehungszustande die Wassertiere oder Wasserpflanzen tötet.

Nach **Bottler, Kunststoffe 1912, 266,** werden Schiffsbodenanstriche neuerdings unter Zusatz von 2—5% leinölsaurem Kupfer, das als blaugrüne, dickePaste in den Handel kommt, hergestellt.

Zur Herstellung einer Anstrichmasse für Holz oder Eisen erwärmt man eine Lösung von 350 Tl. Kupfersulfat in 750 Tl. Wasser mit 1000 Tl. rohem Calciumcyanamid unter stetem Rühren während 2 Stunden auf 50—60°, zerkleinert das Produkt nach 24stündiger Ruhe, trocknet es bei etwa 40°, zerreibt es und mischt das feine Pulver mit Öl. **(D. R. P. 268 622.)**

Zur Herstellung von Ölfarben für Schiffsbodenanstriche mischt man nach **D. R. P. 81 187** Schwermetallsalze, evtl. unter Zusatz einer Deckfarbe, mit Alkalilaugen, verreibt das erhaltene Produkt mit fetten Ölen oder Firnissen und fügt, um die Oxydation der mit dieser Farbe bestrichenen Metallfläche zu verhindern, nach **D. R. P. 83 103** 5—10% Schwefelleber zu. Man gelangt so zu harten gegen Salzwasser widerstandsfähigen Anstrichen.

Nach **D. R. P. 88 366** wird ein Anstrich für Schiffswände auch erhalten, wenn man einem verkochten Gemenge von 20 kg Zinkoxyd, 6 l Leinöl und 14 kg Talg ein Verdünnungsmittel, bestehend aus 7,5 l Naphtha oder Benzol, 3 kg Dammarharz und 1 kg Kolophonium in der Weise zusetzt, daß man die Bestandteile in einem luftdicht verschlossenen Behälter etwa 24 Stunden warm schüttelt, wodurch das Zinkoxyd in der Masse gleichmäßig verteilt wird.

Zur Herstellung von Ölfarben verrührt man z. B. 10 Tl. Bleioxyd mit 2 Tl. Kochsalz und Wasser zu einem dünnen Brei oder mischt ein Schwermetallsalz mit Alkalilauge unter Zusatz einer Deckfarbe, fügt dann eine der Kochsalzmenge äquivalente Menge Kupferchlorid oder -sulfat

zu, wäscht mit Wasser aus und verreibt das nicht getrocknete Produkt mit Firnis zu einer streichbaren Masse. Der mit ihr herstellbare Anstrich trocknet stark ein und ist salzwasserbeständig (**D. R. P. 81 187.**)

Zur Herstellung von Anstrichmassen für hölzerne Schiffsböden verwendet man nach **D. R. P. 143 472** eine Verbindung von Blei mit Saponin, die man einer Öl- oder Lackfarbe beimengt.

Eine gepulverte Schmelze von Blei und Schwefel gibt mit Öl angerieben nach **J. Webster, Ber. d. D. Chem. Ges. 1872, 542** ebenfalls einen guten Anstrich für Schiffsböden.

Nach **E. P. 5432/1914** vermischt man zur Bereitung einer Schiffsbodenfarbe 50 Tl. eines mit Benzol verdünnten Harzfirnisses mit 25 Tl. einer Fluorverbindung und 25 Tl. Eisen- oder Zinkoxyd.

Neuerdings wurde vorgeschlagen, die Schwermetallsalze mit Hilfe der Naphthensäuren darzustellen und diese neutralen oder sauren Quecksilber-, Kupfer-, Arsen- usw. -naphthenate allein oder zusammen mit anderen Anstrichmassen als Schiffsbodenfarben zu verwenden. (**D. R. P. 319 199.**)

215. Arsen- und quecksilberhaltige Schiffsbodenfarben.

Die Verwendung von Arsenik in Verbindung mit kautschukhaltigen Teerölen als Hauptbestandteil für Schiffsbodenfarben wird schon in **Dingl. Journ. 1851, I, 466** anempfohlen.

Nach **D. R. P. 169 044** verwendet man als Anstrichmasse für hölzerne Schiffsböden, Wasserbauten u. dgl. ein Gemenge von Leinöl oder Harzen mit arsenigsaurem Kalk.

Zur Herstellung einer Schiffsanstrichmasse, welche die Eigenschaft haben soll, vermöge ihrer giftigen Bestandteile, die sich ansetzenden Tiere zu töten und ihrer langsamen Löslichkeit wegen in dünner Schicht abzublättern, so daß die Tiere abfallen, ohne daß das darunterliegende Metall bloßgelegt wird, verwendet man nach **D. R. P. 24 156** außer Kopal und dem aus ihm durch Destillation gewonnenen Kopalöl noch die alkoholischen Lösungen von Aloe, Campher, Pech und Kolophonium und verrührt 33 Gewichtsteile dieser Lösung mit 28 Tl. Caput mortuum, je 3 Tl. Lein- und Ricinusöl, 10 Tl. gelbem oder rotem Quecksilberoxyd und 5 Tl. Carbolsäure.

Zur Herstellung einer Schutzschicht auf Kupferoberflächen, z. B. zum Überziehen von kupfernen Schiffsböden, behandelt man die sauber abgeätzte Metalloberfläche nach **D. R. P. 139 968** mit freien Fettsäuren, die mit oxydierten Metallen sehr leicht feste im Wasser nicht zerstörbare Seifen liefern. Man verwendet sie in Mischung mit einer leicht flüchtigen Flüssigkeit (Benzin, Petroleum), läßt trocknen und überstreicht die Fettsäureschicht mit einem Gemenge von Zinkstaub, Grünspan und Arsenik in ungekochtem Leinöl.

Zur Herstellung einer Fäulnis und Zerstörung verhindernden Anstrichmasse für Schiffsböden und Wasserbauten verschmilzt man 35 Tl. Harz und 10 Tl. Schellack, trägt in die Schmelze 20 Tl. mit Leinöl verriebenes Zinkoxyd ein, fügt nach dem Erkalten 50 Tl. Methylalkohol zu, vermischt nun abermals mit 20 Tl. des Leinöl-Zinkoxydgemenges und verreibt diese Mischung mit 100 Tl. arsenigsaurem Kalk, der vorher mit eingekochtem Leinöl zu einer Paste verrieben wurde. Nach 12 Stunden ist die Masse gebrauchsfertig und kann ohne besonderen Isolierlack direkt auf die Eisenwandungen aufgestrichen werden. (**D. R. P. 169 044.**)

Zur Herstellung von Schiffsbodenfarben benutzt man Bakelitprodukte, denen man während der Bildung aus Phenol und Formaldehyd Arsen oder Quecksilbersalze in wässeriger Lösung beifügt und mit geringen Mengen schwefliger Säure als Katalysator in wässeriger Lösung so lange erhitzt, bis ein in organischen Lösungsmitteln für Harze völlig lösliches Produkt entsteht. Die Verbindung der Metallsalze ist so fest, daß sie nicht ausgewaschen werden kann, doch behält der Lack seine giftigen Eigenschaften und verhindert so das Ansetzen von Seeorganismen an den Schiffskörper. Man erhitzt z. B. 100 Tl. Phenol, 100 Tl. 40proz. Formaldehyd, 92 Tl. Arsensäure und 25 Tl. einer 10proz. Lösung von schwefliger Säure im Wasserbade bis ein in organischen Lösungsmitteln völlig lösliches Produkt entstanden ist und kocht dieses zur Entfernung der überschüssigen Arsensäure mit Wasser aus. Die Arsensäure kann man auch durch 50 Tl. einer gesättigten Quecksilberchloridlösung ersetzen. Die Präparate lassen sich auch ohne Zusatz von Schwefeldioxyd bereiten. (**D. R. P. 274 875.**)

Die Gewinnung kunstharzartiger, besonders als Ausgangsmaterial für Schiffsbodenanstriche und keimwidrig wirkende Lacke dienenden Produktes aus Phenol-Formaldehydharzen und Kakodylsäure (Dimethylarsinsäure) bei 120° ist in **D. R. P. 310 282** beschrieben. Die esterartigen Verbindungen lösen sich in organischen Lösungsmitteln und in den Kunstharzen selbst, bilden wasserlösliche Alkalisalze und zeigen mit einem Gehalt von 4—16,5% Arsen Schmelzpunkte von 93° bzw. 60°, so daß sie mit den in Betracht kommenden Firnissen oder Lackbestandteilen leicht verarbeitet werden können.

Nach **F. P. 453 395** erhält man wasserfeste Schiffskörperfarben durch Mischen der Kondensationsprodukte von Phenol, Formaldehyd und Kupfer-, Blei- oder Arsenverbindungen mit Celluloseestern und Dichlorbenzol oder Trichloräthylen und ähnlichen Lösungsmitteln. Zweckmäßig setzt man den Phenolen auch Kautschuk und Harze zu und, wenn es sich um die Gewinnung von Firnissen handelt, auch noch Peroxyde.

Nach **D. R. P. 226 975** und **Zusatz 232 380** werden Hölzer gegen den Angriff des Seewassers und gegen tierische Schädlinge geschützt durch Imprägnieren mit einer Lösung, die man durch Versetzen von Lösungen oder Emulsionen der Antimon-, Arsen- und Chromsäure, ferner der

arsenigen und antimonigen Säuren mit Ammoniak im Überschuß erhält. Ein etwaiger Niederschlag wird dadurch aufgelöst, und man erhält eine direkt verwendbare Imprägnierungsflüssigkeit. Vgl. auch den Abschnitt „Holzimprägnierung“ in **Bd. II [38 ff]**.

Andere Schiffsboden-Anstrichmassen, die Arsen-, Kupfer-, Chrom-, Quecksilber-, Eisensalze usw. enthalten sind z. B. in **E. P. 3088** und **2846/1879** beschrieben.

Die Umsetzung von Metallsalzgemengen unter dem Einflusse des Meerwassers zur Bildung von Substanzen, die für die sich ansetzenden Pflanzen und Tiere giftig wirken, wurde von **J. P. Jouvin, Dingl. Journ. 170, 110** benutzt. Er verwendete eine Farbe, die aus einem Gemisch von basisch schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Berlinerblau in einem Leinölfirnisgemenge bestand. Unter dem Einfluß des Meerwassers bildet sich aus diesem Gemenge Cyanquecksilber.

Nach **D. R. P. 137 937** behandelt man zu demselben Zweck Quecksilber mit geschwefeltem Terpentinöl und verreibt mit Fett zu einer Salbe, der man Leinölfirnis und Sikkativ zusetzt.

Die Verwendung von Arsen-Quecksilbersalzen und Teeröl als Anstrichfarben für Schiffsböden wurde übrigens schon **A. M. Clark** im Jahre 1872 in England patentiert. **(Ber. d. D. Chem. Ges. 1872, 396.)**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 120,** wird eine die Korrosion der Schiffsböden verhindernde Farbe erhalten durch Zusammenschmelzen von 2 Schellack, $^1/_2$ Körnerlack, $^1/_2$ Gummigut, $^1/_2$ Benzoesäure, 1 Mennige, 8 Alkohol, $1^1/_2$ Zinkweiß und $^1/_2$ Grünspan. Oder: 30 Galipot, 20 reines Harz, 30 Mineralöl, 50 Terpentinöl, 5 Braunstein, $2^1/_2$ Quecksilberarseniat und 20 roter Arsenik werden zusammengeschmolzen.

Nach **D. R. P. 219 966** werden Anstrichmassen für Schiffsböden hergestellt aus den gewöhnlichen Anstrichmitteln unter Zusatz von 3—15% quecksilbersubstituierter, organischer Salze oder Anhydride. Man verwendet z. B. die Anhydride von Quecksilbercarbonsäuren, das Bleisalz der Oxyquecksilbersalicylsäure usw. (für nördliche bzw. südliche Meere). Nach **Zusatz D. R. P. 219 967** können die Salze oder Anhydride der Oxyquecksilbercarbonsäure ersetzt werden durch die Schwermetallsalze von quecksilbersubstituierten Phenolen, Sulfosäuren, Basen u. dgl., hergestellt nach **D. R. P. 208 634.**

Über Herstellung wasserbeständiger Lösungen von Quecksilbersalzen (Naphthyl- oder Oxyphenylquecksilbersalze) in Basen (Chinolin, Pyridin, Naphthylamin, Anilin usw.), Kohlenwasserstoffen oder Phenolen siehe **D. R. P. 272 605.** Die erhaltenen Lösungen dienen zur Bereitung von Schiffsbodenfarben.

Eine Schiffsbodenfarbe oder Anstrichmasse für submarine Bauten ist gekennzeichnet durch ihren Gehalt an mit Quecksilbersalzen organischer Säuren gewonnenen, mercurierten Fetten oder Harzen bzw. Fett- oder Harzsäuren; die Mercurierung der Öle oder Harze kann in der Anstrichmasse selbst bewirkt werden. **(D. R. P. 285 225.)**

„Fäulniswidrige Anstriche“ wurden in dem Abschnitt „Desinfektion“ aufgenommen.

Erdöl- und Schmiermittelindustrie.

Erdgas, flüssiges Erdöl, Petroleum.

Allgemeiner Teil.

216. Literatur. Definition, Bezeichnung der Erdölprodukte.

Kißling, R., Chemische Technologie des Erdöls und der ihm nahestehenden Naturerzeugnisse Erdgas, Erdwachs, Erdpech (Asphalt). Braunschweig 1915. — Höfer, H. v., Das Erdöl und seine Verwandten. Braunschweig 1912. — Engler, C. und Höfer, H. v., Das Erdöl, seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb. Leipzig 1913. — Meßmer, H., Das Erdöl, die Erdölindustrie und deren Erzeugnisse: Benzine, Leuchtöle, Paraffine, Schmieröle. Kempten und München. — Veith, A., Das Erdöl und seine Verarbeitung. Braunschweig 1892. — Gurwitsch, L., Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung. Berlin 1913. — Kwjatkowsky, Anleitung zur Verarbeitung der Naphtha und ihrer Produkte. Übersetzt von Rakusin. Berlin 1904. — Holde, D., Untersuchung der Mineralöle und Fette sowie der ihnen verwandten Stoffe. Berlin 1909. — Kißling, R., Laboratoriumsbuch für die Erdölindustrie. Halle 1908. — Kißling, R., Das Erdöl, seine Verarbeitung und Verwendung. Halle 1908. — Roßmässler, F. A., Verarbeitung der Naphtha oder des Erdöles. Wien und Leipzig 1886. — Schmitz, L., Die flüssigen Brennstoffe, ihre Gewinnung, Eigenschaften und Untersuchung. Berlin 1912. — de Grahl, Wirtschaftliche Verwertung der Brennstoffe. München 1915. Neumann, B., Chemische Technologie der Heiz- und Leuchtstoffe, des Erdöles, der Fette, der Schieß-, Spreng- und Zündmittel. Braunschweig 1922. Handbuch für die internationale Petroleumindustrie. Jahrgang 1921. Berlin 1921.

Das Erdöl, seine wirtschaftliche Bedeutung und seine Technik bespricht **E. O. Rasser** in **Prometheus 26, 568.**

Über die Erdölindustrie im Jahre 1919 bzw. 1921 siehe den Bericht von **R. Kißling, Chem.-Ztg. 44, 569 ff.** bzw. **Jahrg. 1922, 1113, 1153,**

Über die Erdölindustrie von 1916—1919 siehe **Chem.-Ztg. 1920, 569, 577, 590.**

Die Verarbeitung der wichtigeren Erdölsorten schildert **R. Kissling** in **Chem.-Ztg. 1922, 541** u. **549.**

Unter „Bitumen“ versteht man alle natürlichen gasförmigen, flüssigen oder starren Kohlenwasserstoffe und deren Abkömmlinge, die vorwiegend aus Fettstoffen, zumeist tierischer Reste, entstanden sind; nur hier und da tritt noch Sauerstoff und Schwefel in größerer Menge in die Verbindung. **(Höfer.)**

Eine sehr instruktive Arbeit von **D. Holde** über den Begriff Mineralöl findet sich in **Chem.-Ztg. 1922, 501.**

Die Bitumina werden eingeteilt in Gase (Erdgas, Naturgas), in Flüssigkeiten (Erdöl, Rohöl, Bergteer, Erdteer) und in feste Körper (Paraffin, Erdwachs, Erdpech, Asphalt). Diese Stoffe treten in der Natur auch in Mischung mit Mineralkohle auf; mit Braunkohle als Jet, Gagat, mit Steinkohle als Cannel-Plattelkohle; in Gesteinen finden sie sich als bituminöser Kalk-, Brand-, Ölschiefer, als Ölsandstein, Asphaltkalk und -sand.

Nach dem Vorschlage **H. v. Höfers** wird das der Erde entstammende Naturprodukt je nach seiner Viscosität als Erdöl oder Erdteer bezeichnet, während man nur das als Leuchtöl dienende zwischen 150 und 300° siedende Destillat unter Vermeidung des Wortes Naphtha Petroleum nennen soll. **(Petroleum 10, 401.)** Benzinfreie, zur Heizung dienende Rohprodukte würden dann entbenziniertes Erd- oder Heizöl, vom Leuchtöl befreite Produkte den Namen Erdölrückstände erhalten. Paraffinfreie Materialien sollen kurz als entparaffinierte Heizöle bezeichnet werden. **(E. Donath, Chem.-Ztg. 37, 661.)**

Als Mineralöle sind nach **C. Köttnitz (Petroleum 1921, 1122)** nur die in der Natur frei vorkommenden Kohlenwasserstofföle zu bezeichnen, die unverseifbaren Bitumen entstammen oder selbst solche sind. Zu ihnen gehören: 1. die aus Erdgasen kondensierten Benzine; 2. die Erdöle und die aus ihnen gewonnenen flüssigen Produkte; 3. die durch Extraktion oder Destillation gewonnenen flüssigen Produkte des Naturasphaltes oder des Bergteers; 4. die aus Erdwachs gewonnenen flüssigen Produkte.

Naphtha (aus dem persischen: nafata, ausschwitzen), war der ursprüngliche Name für die wasserklaren, leichtflüchtigen Bestandteile des Erdöles. Da jedoch in Amerika, sowie in manchen Gegenden Galiziens und Rußlands, der Ausdruck Naphtha in gleichem Sinne wie Erdöl mehr als Benennung einzelner Fraktionen der Erdöldestillation gebraucht wird, empfiehlt es sich diesen vieldeutigen Ausdruck fallen zu lassen. Bezeichnungen für rohes Erdöl sind: Ropa, Ropianka (slawisch), Paklina (kroatisch = Erdpech), Pacura, Pecureti (rumänisch), mineral oil, crude oil (englisch), bitume liquide, huile de naphte, pétrole (französisch), chapopota (Mexiko), brea, alqui tron (Argentinien), yenan (burmesisch = stinkendes Wasser), schinoyn, hosodzn, sckischitzn (japanisch), shi-yn (chinesisch).

Bei Griechen und Römern erscheint der Erdteer unter dem Namen pittolium, pittasphaltus, pissaphaltus, maltha (πιττα = Pech; ἀδψατοϱ = sicher, fest, nicht schwankend; μαλϑη = weiches Wachs, bei Dioskorides, Plinius, Herodot). Französisch wird der Erdteer mit bitume visqueux, bitume glutineux poix minéral, graisse minéral, spanisch mit brea bezeichnet. Das mineralogisch hauptsächlich durch den Ozokerit vertretene Erdwachs heißt am Kaspischen Meer Neftgil, Naphtgil, in Amerika gumbed, französisch cire minéral oder fossil. Die verschiedenen Namen für Asphalt sind: Judenpech; bitume compacte (französisch); glance pitsch (englisch); smola (slawisch).

Wissenschaftlich definiert stellen die Erdöle komplizierte Gemische verschiedener homologer Kohlenwasserstoffreihen, hauptsächlich der Paraffin- und Naphthenreihe dar. Neben diesen vorherrschenden Gruppen finden sich in manchen Ölen Olefine, Benzolderivate, Glieder der Äthylen- und Acetylenreihe, außerdem geringe Mengen Schwefel, Wasser, Stickstoff und anorganische Beimengungen. Unter Petroleum begreift man die bei der Rohöldestillation zwischen 150—300° C übergehende Fraktion vom spez. Gewicht 0,75—0,86. Erdgase enthalten vorwiegend Methan und dessen Homologe; beigemengt sind Wasserstoff, Kohlendioxyd, Sauerstoff und Stickstoff. Das Erdwachs (Ozokerit) besteht aus festen Gliedern der Methanreihe, gemischt mit geringen Mengen ungesättigter und aromatischer Kohlenwasserstoffe und harzartigen sauerstoffhaltigen Körpern. Unter Asphalt versteht man ein kompliziertes Gemisch aus gesättigten und ungesättigten polycyclischen Kohlenwasserstoffen und deren Schwefel- und Stickstoffderivaten; wahrscheinlich nimmt auch Sauerstoff teil an der Konstitution der Asphalte. Die Asphaltite (Glanzpeche) sind geologisch ältere, weitergehende Umwandlungsprodukte des Erdöls als der Asphalt, von dem sie sich physikalisch auch unterscheiden. Asphaltgesteine enthalten in Poren und Rissen natürlichen Asphalt.

Nach **D. Holde** teilt man die durch Zersetzungsdestillation (Schwelung) organischer Natur- oder Abfallstoffe und Rohbitumen gewonnenen künstlichen bituminösen Öle ein in Teere der entsprechenden Abstammung, also jene der Braunkohlen, Steinkohlen, Knochen, Melasse, Schlempe des Schiefers, Holzes, Fettes, Torfes und die Öl- und Wassergasteere, während die natürlichen Bitumen entweder verseifbare (hauptsächlich Wachsester, Sapropelwachs, Algenwachs, Braunkohlenbitumen) oder nicht verseifbare sind, zu denen Erdgas, Erdöl, Erdwachs, Naturasphalt und Bergteer zählen. **(Petroleum 7, 713.)**

217. Geschichte und Vorkommen, Ausland, Europa.

Schon die frühesten Urkunden verschiedener Völker melden uns Vorkommen, Verwendung, Gewinnung und einige wesentliche Eigenschaften von festem, flüssigem und gasförmigem Bitumen. Nach der Bibel wurden von Noah, der Mutter Mosis und beim babylonischen Turmbau Erdpech als Binde- und Dichtungsmittel verwendet. Römische und griechische Quellen erzählen von dem Gebrauch des Bitumens als Zement, Mörtel und Bindemittel beim Bau von Stadtmauern, Tempeln, Profanbauten, bei der Erzeugung von Mosaikböden und Inschriftenplatten in den Städten des alten Babylonien, Medien, Persien und Ägypten. Flüssiger Erdteer diente den Alten zum Holzschutz gegen Witterungseinflüsse und Insektenfraß, als Mittel gegen den zerstörenden Angriff der Reblaus auf die Weinstöcke, als heilender Balsam gegen körperliche Leiden, als Leucht- und Brennmaterial. Seit den Alexanderzügen benutzten griechische Heere brennende, mit Schwefel, Harzen und sonstigen Brandstoffen gemengte, in Töpfen geschleuderte Bitumenmassen zur Abwehr kriegerischer Angriffe wie auch später zur Zeit der mittelalterlichen Kreuzzüge viele Feuerwerks- und Brandsätze („griechisches Feuer") der gegen die Christenheere kämpfenden Mohammedaner Erdöl und Asphalte enthielten. Auch als Schmieröl, Siegellack und Schreibtafelgrund wurden im Altertum bituminöse Massen benutzt.

Von zahlreichen Erdöl- und Erdpechvorkommen berichten **Herodot, Dioskorides, Strabo, Plinius** u. a.: im Flusse Is bei Babylon, bei der Stadt Erbil (Kurdistan), bei dem am Euphrat gelegenen Ort Samosata, beim persischen Hamatan, bei Sidon in Syrien, am Toten Meer, auf der Insel Zante, in Sizilien, Albanien, Mazedonien, Numidien, Äthiopien. Die Kenntnis von brennenden Gasquellen reicht bis in sagenhafte Vorzeit zurück; mehrfach werden Erdgasquellen er-

wähnt in Babylonien, Persien, Mesopotamien, Baktrien, Medien, bei Dyrrhachium in Illyrien, bei der Hafenstadt Phaselis in Lygien. Feurige Dünste und aus Bergspalten hervorbrechende Flammen wurden schon 615 v. Chr. in China, Japan und am Kaukasus als Heiligtum verehrt. In der neueren Geschichte sind neben den indischen, japanischen, italienischen, deutschen u. a. besonders das galizische, russische, malaiische und amerikanische Erdölgebiet wichtig.

Die indischen Erdölgebiete wurden Mitte bis Ende des 18. Jahrhunderts durch Expeditionen der englischen Regierung nach Lage und Gewinnung studiert; 1797 sollen in Burma 520 Ölbrunnen mit einer Jahresleistung von 93 000 t Öl, 1826 200 Brunnen mit einer Jahresleistung von 36 424 t Rohöl bestanden haben. 1838—1855 beschreiben mehrere das burmesische Erdölgebiet besuchende Reisende ausführlich die dortigen Brunnen. 1870 entstand in Rangoon, an der Mündung des Irrawaddy, die erste Ölraffinerie; 1886 produzierten 264 Brunnen 76 740 t Rohöl jährlich; 1894 schätzte **Nötling** die dortige Jahresproduktion auf 41 300 t Öl.

Obwohl in der japanischen Sage des 7. Jahrhunderts vor Chr. gewisser Erdölvorkommen Erwähnung geschieht, treten erst im 17. Jahrhundert geschichtliche Nachrichten über Bitumen auf. 1866 wurde an 50 Orten in Japan in primitiver Handarbeit Erdöl geschöpft. Seit 1888 begann nach anfänglichen Mißerfolgen in der Provinz Echigo mit Hilfe moderner amerikanischer Bohrapparate die Erdölgewinnung im Großbetrieb. 1912 waren die Hauptölgebiete Japans: Hokkaido, Ugo, Mutsu, Uzen, Totomi, Skinano und Echigo.

Auf den malaiischen Inseln Borneo, Java und Sumatra wurden die primitiven, seit alters geübten Erdölgewinnungsmethoden der Eingeborenen im Jahre 1875—1883 durch modernere Verfahren ersetzt. In der Folgezeit begründeten mehrere holländische Handelsgesellschaften durch weitere Erschließung ergiebiger Ölquellen in Südsumatra, Java und an der Ostküste Borneos (1888) die dortige bedeutende, heute an zweiter Stelle stehende Erdölindustrie.

Die früheste Kunde von den aus der Tertiärzeit stammenden Öllagern im Westen des Kaspischen Meeres (Baku, Halbinsel Apscheron) geht auf die sagenhafte Gestalt des Feueranbeters Zoroaster zurück (6. Jahrhundert vor Chr.). **Marco Polo** findet im 13. Jahrhundert auf seiner Reise nach Innerasien zahlreiche Ölbrunnen in der Landschaft Georgien; spätere dieses Gebiet bereisende Forscher beschreiben die wichtigsten Ölvorkommen und brennende Gasquellen, deren Feuer nicht nur Gegenstand religiöser Verehrung war, sondern auch praktisch zum Kalkbrennen, Kochen und Beleuchten benutzt wurde. Im Laufe des 19. Jahrhunderts fanden die geologischen Verhältnisse und verschiedenen Vorkommen brennender Gasquellen und schwarzer wie weißer Naphtha in zahlreichen Berichten Beschreibung.

Nach der Erwerbung des Erdölgebiets von Baku durch Rußland im Jahre 1806, wurde die Erdölgewinnung staatliches Monopol. In den Jahren 1812—1834 lieferte das russische Erdölgebiet jährlich 3500 t Rohöl. Der lange Zeit mit Menschen- und Pferdekraft geführte primitive Betrieb, wurde im Jahre 1869 durch rationelle maschinelle Bohrung ausgebaut. Schon im Jahre 1860 war die erste Erdölraffinerie zur Herstellung von Leuchtölen unter Anleitung der Deutschen **Moldenhauer** und **Eichler** in Baku eröffnet worden. Nach der im Jahre 1872 erfolgten Aufhebung des Staatsmonopols für Erdöl schwang sich, von privatem Unternehmungsgeist angespornt, die Petroleumindustrie rasch in die Höhe; insbesondere trug seit dem Jahre 1875 die Initiative der Gebrüder **Nobel** viel zur raschen Hebung der Erdölindustrie bei.

Nach **Baudinus** lieferten 1649 die in Rumänien seit alters bekannten Erdölquellen den einheimischen Bauern kleine Mengen dickliches Erdöl. 1750 erwähnt **Reicevich** die Verwendung zweier Erdölarten gegen Tierkrankheiten, als Wagenschmiere und zur Beleuchtung der Bojarenhöfe; 1837 wurden im Distrikt Prahowa 22,5 t Erdöl erzeugt. 1857 wurde die Hauptstadt Bukarest zum erstenmal mit Petroleum aus den Destillationen von Ploesti beleuchtet. In der Folgezeit nahmen verschiedene Unternehmungen neue Schürfungen und Bohrungen vor, so daß 1867 schon für über 2 Millionen Franken Petroleum exportiert wurden. Die 1895 gegründete Steaua Romana hatte anfänglich mit großen finanziellen, durch die englische und amerikanische Konkurrenz hervorgerufenen Schwierigkeiten zu kämpfen.

Auf galizische Erdölquellen bei Smolna, Wenglowka und Kwaszenina weisen verschiedene Reisende aus den Jahren 1721—1793 hin; um 1800 soll dort die Jahresproduktion 6900 t Rohöl betragen haben. In den Jahren 1810—1817 wurde bei Boryslaw Erdöl gebohrt und destilliert. Durch verschiedene Regierungsverordnungen wurde in den folgenden Jahren das Erdöl teils monopolisiert, teils wieder freigegeben. 1840 waren wichtige Gewinnungsorte in Galizien: Strarasol, Boryslaw, Sloboda, Peczenizyn und Komasz. Beim Eindampfen des zur Erzeugung von Wagenschmiere dienenden Erdteers sammelte **Abraham Schreiner** im Jahre 1853 an der Innenseite eines Kesseldeckels eine klare Flüssigkeit, die als Leuchtöl erkannt wurde. Durch die Initiative des Lemberger Apothekers **Lukasiewitz** entstanden rasch kleinere Destillationen in Klenczany, Gorlice, Jaslo und Polanka, wodurch der Grundstein zu der heute blühenden galizischen Ölindustrie gelegt war. Bis 1862 geschah die Rohölgewinnung in engen Schächten mit einfacher Reißig- oder Holzverkleidung; als Beleuchtung diente wegen der Gefahr explosibler Gase Tages- und Sonnenlicht; die Fahrung erfolgte mit Kübeln. Einige Jahre darauf (1867) führte **Schütte** und die Hamburger Firma **Fauck** maschinelle Dampfbohrung ein; ein weiterer bedeutender Fortschritt geschah 1882 mit der Anwendung der für galizische Gesteinsverhältnisse sehr geeigneten kanadischen Bohrverfahren. Die fernere Entwicklung des galizischen Erdöl-, Asphalt- und Ozokeritbergbaus wurde durch die österreichischen Berggesetze der Jahre 1884 und 1907 sehr gefördert.

In Ungarn waren in den achtziger Jahren des 18. Jahrhunderts mehrere Erdölvorkommen bekannt. 1883 und 1886 erfolgten die ersten Bohrungen auf Öl bei Sosmezö und im Marmaroser Komitat. Neuerdings wird seit 1909 in Siebenbürgen eine reiche Erdgasquelle erschlossen.

In Italien waren Erdölvorkommen bei (Girgenti) Agrigentum, auch die Erdfeuer bei Velleja allgemein seit alters berühmt. 1166 wird eine unterirdische Ölquelle bei Puzznoli beschrieben; 1460 entdeckte **Ariost** auf dem Berge Zibino (Modena) einen klaren Ölspringquell. Im Jahre 1805 diente das seit 1400 bekannte, bei Amiano (Parma) gefundene Röhöl zur Straßenbeleuchtung der Städte Genua, Parma und San Domino. Neuere Schürfungen in den erwähnten Erdölgegenden blieben ohne dauernden Erfolg; heute liefern nur Velleja und Montechino-Reglio bedeutende, von einer italienischen Gesellschaft ausgebeutete Mengen.

218. Geschichte und Vorkommen, Deutschland, Amerika. Zusammenfassung.

In Deutschland findet sich Erdöl in Bayern, Braunschweig, Hannover und Holstein. Das bayerische Öl von Tegernsee, 1441 entdeckt, wurde von den Mönchen als heilendes „St. Quirinusöl" für Mensch und Tier verkauft. Nach Aufhebung der Klöster ging 1803 der Besitz dieser Quelle mit einer Jahreserzeugung von 800 l Öl (1838) an den bayerischen Staat über, der aber später den unrentablen Betrieb einstellte. Um 1907 wurden von privater Seite neue Bohrungen in dortiger Gegend vorgenommen.

Das braunschweigische und hannoversche, im Jurasedimentgestein liegende Erdölvorkommen bei Schöningen, Hänigsen und am Deister wird schon 1546 als Bitumen nigrum von **Agricola** erwähnt. Seit 1669 wurden die Ölgruben von Oberg (Hannover), die Teerlager bei Wietze und Steinförde, seit 1769 die Ölquellen bei Edemissen, Hänigsen, Sehnde und Bienenbüttel ausgebeutet. Im Jahre 1880 wurde im holsteinischen Orte Hölle die erste sprudelnde Ölquelle erbohrt, worauf zahlreiche Gesellschaften, allerdings ohne dauernden Erfolg, die dortige Gegend durchschürften. Nur die Erdteerindustrie Hannovers hat in den Asphaltvorkommen bei Limmer und Harenberg eine ergiebige gesunde Basis gefunden.

Die bekannteste elsäßische Fundstelle für Bitumen liegt bei dem von **Wimpheling** 1498 genannten Städtchen Pechelbronn. **Herzog** und **Rößlin** besprechen 1592 die Erdölquelle bei Lampertsloch, wo seit 1735 kleine Rohölmengen destilliert wurden. Erst später versuchte man die bergmännische Ausbeutung des Öllagers, und mit dem Jahre 1785 setzte ein regelmäßigerer Betrieb ein. Bei Lobsam wird der 1756 entdeckte Erdteer seit 1817 in größerem Maßstab abgebaut, bei Schwabweiler 1838 eine ergiebige Erdölquelle erbohrt.

Die erste Nachricht über Erdölvorkommen (Ölquellen im Staate New York) in Amerika stammen aus dem Bericht des Mönches **d'Allien** (1629). Spätere Reisende erwähnen Erdölquellen in Pensylvanien (**Kahn** 1772), am Hauptarm des Ohio (**Charlevoise** 1721), in Westvirginien und Kentucky; das Öl wurde von den Indianern zur Herstellung von Farbenpigmenten verwendet und durch Abschöpfen im Handbetrieb gewonnen. 1771 wird eine brennende Erdgasquelle in Westvirginien erwähnt. Bei Bohrungen auf Salzsole stießen die Gebrüder **Ruffner** 1806 auf Erdöl. In den folgenden Jahren wurden mehrere in periodischen Pausen aussprudelnde (30—60 Gallonen Öl liefernde) Erdöl- und Gasquellen in Westvirginien (1814) und Kentucky (1829) erschlossen. Dieses als lästige, die Salzsole verunreinigende Beigabe angesehene Öl wurde im großen nicht verwertet; erst 1854 bildete sich die erste Ölgesellschaft zur systematischen Ausbeutung dieses Naturprodukts. Im gleichen Jahre untersuchte, fraktionierte und reinigte **Sillimann** das Öl, wobei er auf den hohen photometrischen Wert des Erdöllichtes aufmerksam machte. Nach anfänglichen Mißerfolgen stieß **Drake** im Jahre 1859 bei Titusville (Pensylvanien) in 10 m Tiefe auf eine ergiebige, täglich 400 Gallonen liefernde Erdölquelle. Dieser Tag, der 27. August 1859, darf als Geburtstag der nordamerikanischen Petroleumindustrie angesehen werden. Im Ölfieber stürzte sich die Spekulation auf das Erdölgebiet von Titusville, Union City, Franklin, Meadville u. a. m., und neue Städte und Ansiedlungen schossen wie Pilze aus der Erde. Die Überproduktion der zahlreichen Bohrungen brachte bald eine über die Nachfrage hinausgehendes Angebot an Erdöl und damit ein starkes Sinken des Preises zustande, so daß große Mengen Öl ungenutzt in nachbarliche Bäche geleitet wurden. Erst nachdem durch rationellen Ausbau der verarbeitenden Fabriken und Errichtung von Raffinationsanlagen wieder stabilere wirtschaftliche Verhältnisse geschaffen waren, wurden neue Schürfungen angestellt in Kanada, Alabama, Ohio, Washington, Westvirginien (1860) und Kentucky, südlich von Franklin in Pensylvanien (1865), bei Parkers Landing (1868), bei Bradford (1871), nordöstlich Bradford (1874) auf Grund der 1867 von **Angell** aufgestellten Belttheorie, nach der das Erdöl sich in sehr schmalen von SW—SO verlaufenden „Öllinien" findet. Diese Erdölmengen werden seit 1861 durch kilometerlange Rohrleitungen zu den Abfuhrpunkten geleitet; 1862 wurden 400 000 Gallonen, 1864 schon 12,8 Millionen Gallonen Erdöl versandt. Ende der sechziger Jahre gründete **Rockefeller** mit **Andrews**, dem Erfinder einer neuen Rohölraffinationsmethode, eine kleine Ölraffinerie in Cleveland, die sich nach harten wirtschaftlichen Kämpfen mit der Konkurrenz in den Jahren 1872—1878 fast sämtliche amerikanischen Raffinerien angliederte und die Grundlage bildete zu dem allbeherrschenden Trust der Standard Oil Company. **Rockefeller** brachte dann durch Zusammenschluß aller erdölproduzierenden und verarbeitenden Industrien im Jahre 1882 das Weltmonopol für Erdöl in die Hand der Standard Oil Company. Im Jahre 1891 wurden im Staat Alleghany, 1901 in Beaumont (Texas), später in Kalifornien, im südöstlichen Kansas und in Luisiana ergiebige Quellen erbohrt. Die Produktion

der bis in die fünfziger Jahre des 19. Jahrhunderts ergiebigsten Quellen in Pennsylvanien, Indiana und Westvirginien ist in den vergangenen Jahrzehnten durch die Rohölförderung von Oklahoma, Ohio, Texas und Kalifornien überholt worden.

Weniger bedeutend ist die Petroleumindustrie Kanadas, deren Geschäftslage stets durch die Konkurrenz Pennsylvaniens beeinflußt bleibt.

Erdölquellen in Columbien werden bereits 1788 von **Humboldt** genannt. In Peru sind Erdöle von alters her bekannt; 1867 erbohrte **Prention** in Zorritos, 1894 bei Negritos, 1901 der Italiener Piaggio an der Küste ergiebige Erdölquellen. In Venezuela findet sich Öl am Lagnul Maracaibo; kleinere Quellen ohne nennenswerte Produktion liegen in Ecuador, Bolivien und Argentinien (Provinz Injuy und Mendoze); letztere werden erst seit neuerer Zeit ernstlich ausgebeutet.

Zusammenfassend ist die geographische Lage der wichtigsten Erdölgebiete folgende: in Amerika die Staaten Pennsylvanien, New York, Ohio, Kalifornien, Westvirginien, Illinois, Oklahoma, Kansas, Mexiko und Texas; in Rußland das Kaukasusgebiet (Baku, Gebiet von Doghestan, von Tersch bei Grossny, das Kubangebiet, Gouvernement Tiflis und Ichissawetpol), in Turkestan Halbinsel Apscheron und Taman (Asowsches Meer) auf der Insel Sachalin und in Petschora (nördl. Eismeer). Das Gouvernement Baku liefert aus den Ölfeldern von Balachany, Soabuntschy, Romany u. a. 95% der ganzen russischen Produktion. An dritter Stelle folgen die Sundainseln (Niederländisch-Indien): Sumatra, Java und Borneo. In Galizien sind von Bedeutung: Boryslaw (mit 70% der Gesamterzeugung), Schodnica, Krosno, Tarnawa, Zagorz und Rogi; in Rumänien am Südostabhang der Karpathen: Distrikt Prahova (90%), Campina, Dambovitza, Bacan. Nur lokales Interesse haben die deutschen Vorkommen bei Ölheim (Provinz Hannover), Wietze-Steinförde in der Lüneburger Heide, Tegernsee (Oberbayern), Heide in Holstein, Sehnde bei Hildesheim, Fraustadt in Posen.

Kleinere unbedeutende Erdöllager finden sich in Südamerika; ferner in Afrika: in Nordalgier, bei Suez, in Transvaal, Nigeria; in Asien: in Syrien, Palästina, Armenien, Kurdistan, Persien, Afghanistan, Turkestan, Vorder- und Hinterindien (Birma, Assam), China, Formosa, Japan; in Australien: Neu-Südwales, Neuseeland und Auckland; in Westeuropa: Ungarn, Schweiz, Italien, Spanien (Saragossa), Portugal, Frankreich, England, Schottland, Island, Serbien, Griechenland und Türkei. Bemerkenswerte Ozokeritlager finden sich in Boryslaw (Galizien), Wolanka, Truskawiec, Dzwiniasz, Starunia, in Stanik bei Pelega (Rumänien), auf der Insel Tscheleken (Kaspisee), in Turkestan, im amerikanischen Staate Utah, Asphalt auf der Insel Trinidad, bei Caxitambo (Peru), Marina (Mexiko), südlich Baku, bei Selenitza (Albanien), im Toten Meer. Asphaltite treten in Amerika, Havanna, Deutschland (Hannover) auf.

219. Erdöl- und Bitumenlagerstätten.

Die Lagerstätten des Erdöls sind entweder ursprüngliche (primäre) oder örtliche veränderte (sekundäre). Da das geologische Vorkommen von Erdöl an das Auftreten großer Mengen niederer Organismen gebunden ist, können größere Anhäufungen desselben nur in denjenigen Schichtgesteinen auftreten, die jünger als die archaischen sind. Ursprüngliche primäre Erdöllagerstätten liegen also weder im archaischen noch vulkanischen Gebiet, sondern treten erst in den Schichten der präcambrischen Zeit bis zu jenen der Gegenwart auf. Auch in den mächtigen Kohlenflöze führenden Schichtengruppen der Carbonzeit und in der Triasformation fehlen Erdöllager von Bedeutung. Die ergiebigsten Erdölquellen sind primäre Bildungen sog. Sedimentlager. Sie liegen hauptsächlich in der durch reiches Leben an niederen Meerestieren charakterisierten Silur- und Devonformation (Nordamerika und -rußland). Beträchtliche Mengen finden sich im Juragebirge, zum Teil auch in der Kreide und im Tertiär. Die Tiefe der Förderschächte schwankt in Rußland von 52—650 m, in Nordamerika von 90—1150 m. Die Sedimentlager sind durch Imprägnation mitabgelagerter Schottergesteine, von Sand, Schlamm und anderen unorganischen Massen mit Tierleichen der Mikrofauna entstanden; poröser Sandstein, Kalkstein und Dolomit saugten schwammartig das gebildete Erdöl in großen Massen auf. Im Laufe seines Bildungs- und Umwandlungsprozesses bildeten sich freie Gase, so daß das Öl in primären Lagerstätten unter hohem Druck stand. Ein seitliches Ausweichen dieses Öls konnte nur bei porösem Nachbargestein oder durch Spalten erfolgen. Bei der Wanderung durch poröse Gesteine verdunstete das imprägnierende Erdöl rascher und bildete so aus reichen primären Vorkommen ein bitumenarmes, oft asphalthaltiges Gestein.

Durch die Ausbreitung des unter innerem Drucke stehenden Erdöls längs Spalten und Klüften, die mit dem primären Lager kommunizieren, entstanden Spaltenausfüllungen als sekundäre Erdöllagerstätten. Eine zweite Annahme erklärt sekundäre Lagerstättenbildung daraus, daß Erdöl, in gasförmiger oder flüssiger Form, die porösen, seine Lagerstätte trennenden Gesteine durchdringt und darin sich anhäuft. Kleine Erdölvorkommen in Eruptivgesteinen (Granit, Pegmatit, Diorit usw.) haben nur wissenschaftliches Interesse. Obwohl jede sekundäre Lagerstätte das Vorhandensein eines primären Ölvorrats voraussetzt, lassen sich doch keine Schlüsse ziehen für die Ergiebigkeit des einen auf die des anderen. Zusammenfassend sind also primäre Lagerstätten: Imprägnationslagerflöze, -schläuche; sekundäre Vorkommen: Spaltenausfüllungen, Oberflächenansammlungen und durch Wanderung erzeugte Imprägnationslager. Das Zusammenvorkommen von Salzsole mit Erdöl beweist den Ursprung des letzteren aus maritimem Urmaterial,

wie auch der erhöhte Salzgehalt küstennaher Erdöllager, die genetisch mit Salzton oder Steinsalz verbunden sind, auf diesen Zusammenhang schließen läßt.

Brennbare Gase treten selten isoliert (Erdgas), meist als stetiger Begleiter von Erdölquellen auf (Erdölgas); in letzterem Falle sind die austretenden Gase mit aus der Ölquelle stammenden Erdöldämpfen beladen. Je nach der örtlichen geologischen Lagerung schwankt die erbohrte Tiefe der gasführenden, meist aus Sandstein, zerklüftetem Kalk oder porösem Schiefer bestehenden Schichten zwischen 70—100 m. Die Gase strömen unter Drucken von 5—100 atm aus, bei einer Ergiebigkeit von 3400—8300 cbm pro Stunde und einer zwischen Monaten und einigen Jahrzehnten schwankenden Ausströmungsdauer. Die aus niedrigen Kohlenwasserstoffen der Methanreihe bestehenden Gase sind oft unter dem hohen Druck im Erdöl gelöst, werden bei der Erbohrung freigemacht und drücken das Erdöl im Bohrloch mit großer Gewalt in die Höhe, bis der Springer mit dem im Innern abnehmenden Gasdruck an Höhe abnimmt und schließlich versiegt. Auch stoßweise, in kurzen Pausen erfolgende Ölspringer treten auf. Wasserspringer und Sandspringer aus sand- und wasserführenden Schichten, schleudern Sand und Wasser aus; in Steinsalzlagern auftretende Gasausströmungen enthalten Wasserstoff, Kohlensäure und Stickstoff.

Erdwachs entsteht ursprünglich gleichzeitig mit Erdöl aus animalischen Resten und bleibt im Öl gelöst. Durch den Gebirgsdruck steigt diese Erdwachsöllösung aus der Tiefe, wird in den mit pulverigem Material ausgefüllten Spalten und Hängen filtriert und imprägniert das Gestein unter teilweiser Oxydation zu färbenden Wachsharzen und asphaltähnlichen Produkten. Durch teilweise Verdunstung und Wasserabspaltung verdickt sich so das Erdöl zum Ozokerit, dessen hauptsächlichstes Vorkommen bei Boryslaw in Galizien liegt. Dort findet sich Erdwachs in weitverzweigten Gängen als Spaltausfüllung in Schieferton und Sandstein; die Mächtigkeit dieser Wachsgänge steigt von einigen Millimetern bis zu 50 cm. Oft ist der Gang mit Trümmern und Gesteinstücken unregelmäßig gefüllt, die mit Erdwachs, Erdöl und auch Gasen imprägniert sind, so daß der Wachsgehalt des Förderguts meist kleiner als 1,5% bleibt. Die Härte des Erdwachses nimmt mit der Tiefe ab. Unter ähnlichen Verhältnissen wie bei Boryslaw kommt der Ozokerit vor: im Miozän bei Dzwiniasz, Starunia, Ropyscze (Galizien), bei Slanik (Rumänien), auf der Insel Tscheleken (Kaspisee).

Der durch weitergehende Oxydation und Polymerisation des Erdöls entstandene Asphalt tritt in verschiedenen Typen auf. Das bekannteste Vorkommen ist der Pechsee auf Trinidad, der ein Demonstrationsbeispiel für die oben erwähnte Umwandlung des flüssigen Erdöls in den harten Asphalt darstellt. Der zu 11—12% im Asphalt enthaltene Schwefel ist wahrscheinlich auf dem Wege der Reduktion aus Kalkstein, Gips, Schwefelcalcium, Schwefelwasserstoff entstanden, wodurch das gleichzeitige Vorkommen von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff in dem Trinidader Asphaltsee erklärt wird. Asphaltsorten ohne Schwefel finden sich in Caxitambo (Peru), Mexiko und der Umgebung von Baku. Bei Selenitza (Albanien) und in Kurdistan sind die Asphaltlagerstätten mit mineralischen Bestandteilen vermengt und gehen allmählich in Asphaltgesteine über. Solche, teils scharf gegen das Nebengestein begrenzte (primäre), teils in dasselbe übergehende Asphaltlager sind bekannt im Val de Travers (Schweiz), Limmer (Hannover), im Elsaß, Dalmatien und einigen italienischen Provinzen.

Eine weiter als der Asphalt vorgeschrittene Umwandlung des Erdöls stellt der in Gängen auftretende harte Asphaltit dar. Die Asphaltite wechseln in ihrer Zusammensetzung, da sie verschiedene Phasen der Erdölumwandlung darstellen. Sie finden sich in Neuschottland, Hannover, dem Staat Virginien, in Havanna und der Umgebung des Toten Meeres.

Die teils lagerartig, teils das Nebengestein verquerenden Asphaltgesteine sind bituminöser Kalk, Dolomit oder Schieferton mit wechselndem Bitumengehalt, die meist primär gebildet sind, aber auch aus Asphaltlagern durch Beimengung mineralischer Bestandteile entstanden sein können.

220. Erdöl- und Bitumenentstehung.

Über die Entstehung des Erdöls und Erdgases herrschte lebhafter Meinungsstreit. Den früheren Annahmen der Erdölbildung aus dem Terpentinöl vorweltlicher Pinien (**Reichenbach**), aus Steinkohle (**Hochstetter, Kobell**) stellte 1877 **Mendelejeff**, später unterstützt durch **Berthelot, Moissan, Sabatier** u. a., die neue Theorie gegenüber, nach der sich im Erdinnern befindende Metallcarbide mit Wasserdämpfen unter hohen Drucken und Temperaturen zu Erdölkohlenwasserstoffen umsetzen. In schroffem Gegensatz zu dieser, einen anorganischen Ursprung des Erdöls annehmenden Ansicht steht die unter dem Namen **Engler-Höfer** bekannte Theorie, derzufolge das seltsame Naturprodukt durch eine eigenartige Zersetzung umgeheurer Massen tierischer organischer Stoffe entstanden ist. Eine erschöpfende Darlegung seiner Ansicht für die Entstehung des Erdöls brachte **C. Engler** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1584.** Geologisch wird diese Theorie durch folgende Tatsachen gestützt: 1. Erdöl findet sich auf primärer Lagerstätte nur zusammen mit Tierresten; Pflanzenreste fehlen ganz. 2. Bituminöse Schiefer enthalten reichlich Tierreste, aber keine pflanzlichen. 3. Pflanzenreste führende Gesteine sind nicht bituminös.

Durch Umwandlung tierischer Reste können sich erdölähnliche Kohlenwasserstoffe bilden. Letztere Behauptung wurde von **Engler** experimentell durch grundlegende Versuche über die unter Druck erfolgende Destillation tierischer Fette wie Fischtran erhärtet. Nach den Anschauungen von **Höfer, Engler, Ochsenius** und **Andrussow** entstanden unsere gewaltigen Erdölvorkommen dadurch, daß in den durch geologische Veränderungen gebildeten Buchten und Seen

aus verschiedenen Ursachen Massentötungen von Seetieren (insbesondere der Mikrofauna: Diatomeen, Plankton) eintraten. Diesen Massengräbern mischten sich Sande und toniger Schlamm zu, die stickstoffhaltigen Bestandteile der Tierleichen wurden zersetzt, fortgeführt und die Fettsubstanzen allmählich durch Überlagerung mit gewaltigen tonigen Sedimentärschichten luftdicht abgeschlossen. Unter hohem Druck, aber bei relativ niederer Temperatur erfolgte nun die Zersetzung der Fettsubstanzen. Diese Zersetzung ergab durch Hydrolyse aus den Glyceriden zunächst freie Fettsäure und Glycerin. Nach Art der Druckdestillation erfolgte hierauf der destruktive Abbau dieser Verbindungen in Spaltstücke, aus denen sich im Laufe von Jahrtausenden der Aufbau des Erdöls vollzog. Eine kräftige Stütze der Erdölbildung aus organischem Material fand die Engler-Höfer-Theorie durch die Auffindung der optischen Aktivität desselben (**Biot** 1835), da die aus Metallcarbiden erhaltenen Produkte ausschließlich inaktiv waren. Da diese optische Aktivität unter dem Einfluß hoher Temperaturen verlorengeht, so darf man annehmen, daß die Erdölbildung bei niederer Temperatur, aber in langen nach Jahrtausenden zählenden Zeiträumen vor sich ging.

Von anderen Daten betr. Hypothesen der Erdölbildung seien erwähnt: **Krämer** u. **Spilker** erhielten aus einem aus Diatomeenmoor gewonnenen Wachs unter Druckdestillation eine erdölartige Flüssigkeit. **Stahl** fand in den naphthaführenden Formationen des Kaukasus und in Transkaspien Diatomeenablagerungen, die in bituminöse schwarze Schiefertone eingelagert sind. **Potonié** fand, daß man aus Faulschlamm, der aus pflanzlichen und tierischen Überresten und Exkrementen in gewaltiger Anhäufung in stagnierenden Gewässern auftritt, Erdöl als Destillat bilden kann.

Hinsichtlich der Reihenfolge der Entstehung flüssiger und fester Erdöl- und Bitumenprodukte dürfte die Theorie von **H. v. Höfer** allen Verhältnissen Rechnung tragen. Man kann nach dieser Theorie annehmen, daß feste und flüssige Kohlenwasserstoffe aus dem Urmaterial nebeneinander entstanden sind. Die Bildung des Ozokerits wäre dann so zu erklären, daß sich feste und flüssige Kohlenwasserstoffe beim Aufsteigen aus der Tiefe durch die teilweise pulvrigen Materialien getrennt haben, das Erdöl stieg rascher empor, während das Paraffin in dem Gestein die harzigen und färbenden Verunreinigungen zum Teil verlor. In der Tat sind die durch Filtration gereinigten Massen vielfach hellgelb bis braun, während das in dem tonigen Gestein verbleibende Lepwachs dunkel und oft schmierig ist, da es die bei dem Filterprozeß zurückgebliebenen Verunreinigungen in sich angereichert enthält. Weitere Stützen für diese Anschauung bringen **Marcusson** und **H. Schlüter** in **Chem.-Ztg. 38, 73.**

221. Physikalische Eigenschaften des Erdöles. Physiologische Wirkung, Bakterieneinwirkung.

In physikalischer wie chemischer Beziehung zeigen die Erdöle, Erdteere, Erdwachse, Asphalte, Asphaltite und Asphaltgesteine wesentliche Unterschiede.

Die Erdöle können nach **Höfer** in 3 Gruppen eingeteilt werden: 1. Methanöle, die überwiegend Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe enthalten. 2. Naphthenöle, die reich an Naphthenen sind. 3. Naphthenmethanöle, ein Gemenge der Kohlenwasserstoffe der Paraffin- und Naphthenreihe. Als Typen der Methanöle (Gruppe 1) sind zu nennen: pennsylvanisches, kanadisches, Kansas- und Texaserdöl. Ferner die Vorkommen von Tegernsee, einige russische und galizische. Die 2. Gruppe der Naphthenöle umfaßt Erdöle von Baku, Oberitalien (Villeja), Wietze, Borneo, Java, Sumatra, Japan, Südkalifornien- und -argentien. Die gemischten Erdöle der 3. Gruppe finden sich in Rumänien und Galizien. Die innerhalb derselben Gruppe angeführten Erdöle sind jedoch keineswegs einheitlich zusammengesetzt, sondern zeigen relativ in dem vorhandenen Prozentgehalt an Paraffin- und cyclischen Kohlenwasserstoffen, Stickstoff- und Schwefelverbindungen, gesättigten und ungesättigten organischen Verbindungen bedeutende Differenzen im Gehalt an festen Kohlenwasserstoffen.

Das Erdöl ist ölig, dünn- bis zähflüssig, von hellgelb-braun bis schwarz gefärbt und je nach Farbe in verschiedenem Grade durchsichtig. Der Geruch der einzelnen Erdölsorten ist meist widerwärtig-aromatisch.

Das spezifische Gewicht der Erdöle schwankt zwischen 0,77—0,99, wobei meist die tiefer erbohrten Öle leichter sind als die aus höher gelegenen Lagerstätten desselben Fundorts. Die Dichte nimmt infolge Verdunstung und chemischer Veränderung an der Luft zu. Der Flüssigkeitsgrad steigt mit der Dichte und dem Siedepunkt. Im allgemeinen gilt die Regel: „Je lichter ein Erdöl, desto geringer seine Dichte.“ Die für die statische Berechnung von Transportgefäßen wichtige Wärmeausdehnung sinkt mit zunehmendem spezifischem Gewicht; bei schweren Erdölen (0,9—0,96) liegt der Ausdehnungskoeffizient bei 0,00064—75, bei leichten (0,8—0,86) beträgt er 0,0008—0,00086. Die Wärmekapazität ist etwa ein Drittel der des Wassers. Die Verbrennungswärme beträgt 10—11 500 Kalorien.

Erdöl löst sich klar in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, in einer Mischung von Chloroform und Äthylalkohol. Schwefel, Jod, Öle, Harze und Fette werden von ihm reichlich gelöst; Salze und Metalloxyde werden ebenfalls aufgenommen.

Über die Auflösbarkeit von metallischem Kupfer in den verschiedenen Fraktionen des rohen Erdöles, besonders in dem zwischen 225—250° übergehenden Anteil siehe **C. I. Istrati** und **C. Teodorescu**, Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1743.**

Die mit der Entgasung steigende Siedetemperatur des Erdöls schwankt bei den verschiedenen Sorten zwischen 82—170° C. Der Entflammungspunkt, d. h. die Temperatur, bei der die dem Öl entsteigenden Gase durch eine offene Flamme entzündet werden können, liegt bei großen Differenzen von — 2,0 bis + 140° C; schwere Öle haben einen höheren Flammpunkt als leichtere.

Außer der Farbe sind von den optischen Eigenschaften zu erwähnen die starke Lichtbrechung und die blau-grüne Fluoreszenz. Das 1,427—1,48 betragende Lichtbrechungsvermögen steigt mit zunehmender Dichte und Temperatur. Erdöl dreht polarisiertes Licht rechts, im Gegensatz zu den linksdrehenden Pflanzenölen; dies läßt auf asymmetrische Kohlenstoffatome im Erdölmolekül schließen. Das optische Maximum der Erdölfraktionen liegt bei 250—300° Destillationstemperatur. Da optisch aktive Substanzen aus inaktiven nur durch Lebenstätigkeit entstehen können, muß das Erdöl aus organischem Material entstanden sein; es sollen vor allem das Phytosterin, Cholesterin, Kohlehydrate, Terpene, Harze und Eiweißstoffe das Drehvermögen bedingen.

Die physiologische Wirkung des Erdöls ist seit alters bekannt. Tegernseer Erdöl („St. Quiriniusöl") fand als Heilmittel gegen Gicht, Podagra, Brandwunden, Frostbeulen, Magenkrankheiten, Bandwurm Verwendung. Dauerndes Einatmen von Ölgasen erzeugt beim Menschen Muskelzittern, Kopfschmerz und Schwindelgefühl, im Magen heftige Affektionen des Nervensystems, Erbrechen, Bluthusten und Hautkrankheiten. Der antiseptische Wert des Erdöls ist stark umstritten.

Über die Einwirkung von Bakterien auf rohe Erdöle, die durch diesen Lebensvorgang der Mikroorganismen unter Bildung von Asphalt zersetzt werden, und über die Rolle, die diese Mikroben beim Bituminisierungsprozeß gespielt haben dürften, siehe **J. Tausz, Petroleum 14, 553.**

222. Chemische Eigenschaften des Erdöles.

Unter den das Rohöl zusammensetzenden Kohlenwasserstoffen überwiegen, wie erwähnt, je nach Herkunft die Paraffine (amerikanisches) oder Glieder der Naphthenreihe (russisches). Die Paraffine C_nH_{2n+2} sind durch gasförmige, flüssige und feste Glieder vertreten; sie enthalten neben normalen Gliedern der Methanreihe auch die in Dichte, Siede- und Schmelzpunkten verschiedenen Isoparaffine. Die Naphthene vom Typus C_nH_{2n} werden konstitutionell von einem Fünf- bzw. Sechsring (Pentamethylen, Hexamethylen) abgeleitet. Sie haben prozentual gleiche Zusammensetzung mit den Olefinen, sind farblose, wasserunlösliche beständige Flüssigkeiten, aber gesättigte, weniger reaktionsfähige Kohlenwasserstoffe von größerer Dichte. In kleineren Mengen treten neben diesen vorwiegend in den Erdölen vorhandenen Paraffinen und Naphthenen noch Olefine C_nH_{2n}, Acetylene C_nH_{2n+2} und Terpene C_nH_{2n-4} (cyclische und offenkettige), ferner zyklische aromatische Verbindungen wie Benzol, Toluol, Xylol auf.

Über die sehr flüchtigen Körper des Roherdöles, $C_{10}H_{12}$, C_8H_{10} und C_8H_8 siehe die Angaben über Untersuchungen von **Pelouze, Cahours** und **Lefébvre** in **D. Ind.-Ztg. 1869, Nr. 5.**

An Sauerstoffverdingungen finden sich im Erdöl säure- und phenolartige Körper (Petrolsäuren) und Säuren, die eine Carboxylgruppe enthalten (Naphthensäuren Formel $C_nH_{2n-2}O_2$). Sie sind flüssig, im Gegensatz zu den weichen Erdölharzen und den spröden, pulverisierbaren Asphalten und Asphaltenen. (Phenol findet sich besonders reichlich im kalifornischen Öl.) Asphalte und harzartige Stoffe sind im Erdöl zwischen 10—20% enthalten, kohlige Substanzen von ähnlicher Zusammensetzung wie Braunkohle kolloidal in fast allen Erdölen gelöst; Stickstoff tritt in Form von Ammoniak oder als Pyridinbasen in Mengen von 0,4—1,6% auf. Da letztere Zersetzungsprodukte des Tierkörpers sind, so ist das Auftreten dieser Basen eine weitere Stütze der Theorie vom tierischen Ursprung des Erdöls. Der in fast allen Erdölen vorhandene Schwefel (0,06—1,7%) liegt als freier Schwefel, Schwefelwasserstoff oder in thiophenartigen Verbindungen vor und gibt ihnen den auch aus den Destillaten schwer entfernbaren widerwärtigen Geruch. Anorganische Beimengungen (Aschegehalt) in Mengen von 0,1—0,7% bestehen aus Oxyden, Sulfiden und Carbonaten von Eisen, Calcium, Magnesium; seltener von Phosphor, Arsen, Silicium, Aluminium und in Spuren von Silber, Gold, Mangan, Kupfer und Blei. Der Wassergehalt erbohrten Erdöls kann bis 7% steigen.

Die durch erhöhte Temperatur beschleunigten Veränderungen des Erdöls an der Luft bestehen teils in Verflüchtigung, teils in Oxydation und Polymerisation. Durch die Verflüchtigung der leichten Kohlenwasserstoffe, die nach mehreren Tagen 25% des ursprünglichen Gewichtes betragen kann, wird das Erdöl zähflüssiger und geht schließlich in Erdteer über. Daraus erklärt sich die oben erwähnte Tatsache, daß tiefer gelegene Öle desselben Fundorts dünnflüssiger und spezifisch leichter als höher gefundene sind.

Zu den primären Umwandlungsprodukten des Erdöles zählen stets die durch Oxydation, Polymerisation, bzw. Kondensation entstehenden Harze, die durch Sauerstoffaufnahme leicht in die polycyklischen, sauerstoff- und schwefelhaltige Brücken enthaltenden Asphaltene übergehen. Die teils amorphen, teils krystallinischen Kohlenwasserstoffe des Erdöles gleichen dem Paraffin des Braunkohlenteeres, bzw. dem Ceresin, das man aus Erdwachs und Schwefelsäure erhält. Paraffin und Ceresin sind nicht identisch, wenn auch sehr ähnlich, da sie beide gesättigte Kohlenwasserstoffe darstellen, es wurde jedoch festgestellt, daß die Erdölkohlenwasserstoffe ebenso wie das Ceresin im wesentlichen aus Isoparaffinen bestehen. **(J. Marcusson, Chem.-Ztg. 39, 581, 613.)**

Diese paraffinartigen Produkte bleiben nach Verdunsten des leichtflüchtigen verdunsteten Mediums zurück und bilden den Grundstoff für den Ozokerit der um so härter ist je weiter die Verdunstung vorgeschritten ist. Zwischen dem paraffinhaltigen Erdöl und dem festen Ozokerit steht der salbenartige Kendebal.

Die Sauerstoffaufnahme beim Erdöl erfolgt unter Wasserabspaltung, indem der Luftsauerstoff sich mit einem Teil des Erdölwasserstoffs verbindet, als Wasser entweicht, wobei die Methane in Äthylene und aromatische Körper, teils auch in Phenole und Petrolsäuren übergehen. Das Endprodukt dieser Oxydations- und Verdunstungsprozesse, die lokal verschieden verlaufen, ist der Asphalt oder bei weiterer Reduktion (= Verkohlung) der Graphit.

223. Statistik.

Deutschl. Mineralöle (fossile Brennstoffe) $^1/_2$ 1914 E.: 7 072 664; A.: 526 826 dz.
Deutschl. Roherdöl (Bergteer) $^1/_2$ 1914 E.: 3170; A.: 60 dz.
Deutschl. Schmieröl $^1/_2$ 1914 E.: 1 288 973; A. (mit Gasöl): 135 095 dz.
Deutschl. Gasöl $^1/_2$ 1914 E.: 285 384; A. (mit Schmieröl): 135 095 dz.
Deutschl. Petroleum $^1/_2$ 1914 E.: 3 501 085; A.: 509 dz.
Deutschl. Schwerbenzin u. a. $^1/_2$ 1914 E.: 419 546; A. (m. a.): 15 894 dz.
Deutschl. Rohbenzin $^1/_2$ 1914 E.: 817 414; A.: — dz.
Deutschl. Reinbenzin u. a. $^1/_2$ 1914 E.: 44 527; A.: 15 906 dz.

Die Weltproduktion an Erdöl war in den Jahren 1913—1918 (in Millionen Tonnen):

	Amerika	Rußland	Rumänien	Galizien	Mexiko	Niederl.-Indien	Britisch-Indien	Japan	Niederlande
1913	33,13	9,14	1,89	1,07	3,69	1,53	1,04	0,26	0,48
1914	35,44	9,02	1,78	0,88	3,86	1,63	1,07	0,36	0,69
1915	35,66	9,40	1,67	0,76	4,94	1,67	1,07	0,42	0,71
1916	39,70	9,93	1,43	0,90	5,61	1,76	1,10	0,39	0,81
1917	44,13	8,70	0,51	0,81	8,24	1,77	1,13	0,39	1,07
1918	46,18	4,68	1,24	0,77	10,10	1,80	1,15	0,40	1,20

In Prozenten der Welterzeugung:

	Amerika	Rußland	Rumänien	Galizien	Mexiko	Niederl.-Indien	Britisch-Indien	Japan	Niederlande
1914	66,36	16,74	3,12	1,25	5,29	3,20	2,00	0,68	1,36
1915	65,68	16,06	2,82	0,98	7,71	2,90	1,73	0,73	1,33
1916	65,29	15,81	2,24	1,40	8,64	2,86	1,79	0,65	1,32

Von der Gesamtwelterzeugung von Erdöl im Betrage von rund 430—460 Millionen Barrels lieferten die Vereinigten Staaten in den Jahren 1915 und 1916 weit mehr als die Hälfte, nämlich 280—300 Millionen Barrels, in weiterem Abstande kommen Rußland mit rund 70, Mexiko mit 40, Niederländisch-Indien mit 13 und Rumänien mit 10 Millionen Barrels. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 18, III, 45.)**

Unter Zugrundelegung der zur Verarbeitung in den Raffinierien, abzüglich der Ausfuhr, gelangenden Erdölmengen für die Produktionsländer und der durch die Einfuhrstatistik nachgewiesenen Einfuhrmengen der Konsumtionsländer, ergibt sich als durchschnittlicher Verbrauch pro Kopf der Bevölkerung.

	Amerika	Rumänien	Deutschland	Frankreich	Österreich	Rußland
1910	137,6 kg	89,9	12,16	13,9	6,1	3,6

Der prozentuale Anteil eingeführten Leuchtpetroleums an der Gesamtmineralöleinfuhr betrug für Deutschland 63,3%, Frankreich 27,5%, England 40,2%, Italien 55,0%.

Das deutsche Reich ist in seinem Verbrauch an Erdöl und Erdölerzeugnissen, besonders gereinigtem Leuchtöl und Benzin, vom Auslande abhängig. Seine eigene Rohölproduktion deckte im Jahre 1912 nur 13% des einheimischen Bedarfs. Der Brennölverbrauch hat sich seit dem Jahre 1880 etwa verfünffacht; er wurde hauptsächlich durch amerikanisches Petroleum gedeckt. Kurze Übersichten geben folgende Tabellen über Mineralölein- und -ausfuhr, vorhandene Erdölbetriebe, Asphaltsteinbrüche, Verbrauch an Mineralölprodukten und Petroleum pro Kopf der Bevölkerung und den Handelspreis amerikanischen Leuchtöls.

Deutschlands Ein- und Ausfuhr an Mineralölen und reinen Destillationsprodukten in den Jahren 1912 und 1913 betrug (in Tonnen und Millionen Mark):

		Schmieröle Tonnen	Schmieröle Wert	Schwerbenzin Tonnen	Schwerbenzin Wert	Petroleum Tonnen	Petroleum Wert	Rohbenzin Tonnen	Rohbenzin Wert	Asphalt Tonnen	Asphalt Wert
1912	Einfuhr	241 030	41,3	68 272	12,5	795 011	62,94	198 145	40,6	147 784	6,7
	Ausfuhr	22 312	6,6	—	—	247	0,05	21	—	20 460	1,15
1913	Einfuhr	248 035	45,8	81 366	18,31	745 466	69,89	159 380	35,86	145 351	6,54
	Ausfuhr	27 194	8,34	—	—	325	0,06	2	—	14 519	0,85

Bei der deutschen Erdölförderung, die etwa $^1/_4$% der Weltproduktion beträgt und nur 13% des eigenen Verbrauchs deckt, waren beschäftigt:

	Betriebe	Arbeiter	Förderung	Wert
im Jahre 1890	10 Betriebe	335 Arbeiter	15 226 t =	1,24 Mill.M.
„ „ 1900	12 „	602 „	50 375 t =	3,73 „ „
„ „ 1910	36 „	1973 „	145 168 t =	10,15 „ „
„ „ 1913	31 „	964 „	121 000 t =	8,51 „ „
„ „ 1915	29 „	1292 „	99 300 t =	8,00 „ „

Asphaltsteinbrüche bestanden:

		Asphaltstein	Asphalt
1909	15 Betriebe mit 198 Arbeitern	77 000 t =	4400 t
1913	14 Betriebe mit 215 Arbeitern	105 500 t =	5900 t
1915	12 Betriebe mit 91 Arbeitern	32 400 t =	1800 t

	Gesamtmineralölverbrauch und pro Kopf der Bevölkerung insgesamt	pro Kopf		Verbrauch an einzelnen Mineralölprodukten 1911 insgesamt	pro Kopf
1900	1 107 000 t	19,3 kg	Rohöl	135 169 t	2,11 kg
1905	1 118 500 t	18,5 kg	Leuchtöl	787 822 t	11,43 kg
1910	1 436 100 t	22,1 kg	Benzin	146 387 t	2,50 kg
1911	1 496 200 t	22,9 kg	Schmieröl	174 453 t	3,30 kg
			Treiböle	35 851 t	0,91 kg

Deutscher Gesamtpetroleumverbrauch und pro Kopf der Bevölkerung:

	insgesamt	pro Kopf		insgesamt	pro Kopf
1866/70	70 436 t	1,87 kg	1896/1900	926 148 t	16,97 kg
1871/75	154 504 t	3,75 kg	1901/1905	1 002 411 t	17,04 kg
1876/80	235 280 t	5,40 kg	1906/1911	924 651 t	14,62 kg
1881/85	389 335 t	8,54 kg	1911	974 887 t	14,96 kg
1886/90	556 697 t	11,61 kg	1912	1 082 596 t	16,32 kg
1891/95	755 915 t	14,82 kg	1913	1 024 220 t	15,23 kg

Die in New York notierten Preise für Exportpetroleum „Standard white" waren während der Jahre 1914—1918:

(pro amerikanische Gallone = 3,78 l in Cents)

		Januar	April	Juli	Oktober	Dezember
1914	höchster Preis	5,25	5,25	5,60	4,75	4,50
	niedrigster Preis	5,25	5,25	4,75	4,50	4,50
1918		6,50	6,50	8,25	8,25	8,25
		6,50	6,50	8,25	8,25	6,50

224. Literatur und Allgemeines über Erdgas und Erdwachs (Ceresin).

Über das Erdgas, seine Erschließung und wirtschaftliche Bedeutung unter besonderer Berücksichtigung des ungarischen Erdgasvorkommens unterrichtet in erschöpfender Weise eine Arbeit von **A. Pois** in **Petroleum 11, 1045 ff.** und **12, 9 ff.**

Über die Fortschritte in der Ausnutzung des Erdgases zur Gewinnung von Ruß, Elektrodenkohle, Kalkstickstoff, organischen Chlorverbindungen und zur Ausführung metallurgischer Reaktionen siehe **I. Pfeiffer** und weitere Literaturangaben in **Zentr.-Bl. 1919, IV, 549.**

Über Gewinnung und Verwendung der Erdgase schreibt **P. Damm** in **Zeitschr. f. angew. Chem 1922, 121.**

Die meist zusammen mit Erdöl vorkommenden Erdgase bestehen vorwiegend aus Methan (72—97%) und seinen Homologen (4—18%); beigemengt sind 0,9—29,1% Wasserstoff, 0,5 bis 27,8% Stickstoff, 0,3—4,6% Kohlensäure und Spuren von Kohlenoxyd, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff und Helium. Die Zusammensetzung der Gase der einzelnen Vorkommen weichen stark voneinander ab. Selbst Proben, zu verschiedenen Zeiten derselben Gasquelle entnommen, weisen

Schwankungen in der Zusammensetzung auf. Amerikanisches Erdgas führt bisweilen viel Wasserstoff, galizisches und rumänisches gar keinen. Gase aus Salzbergwerken, auch einige russische und schwedische weisen hohen Stickstoffgehalt auf. — Erdgas besitzt stechenden Geruch und bewirkt Herzklopfen beim Einatmen und allgemeine Körperschwäche.

Gasquellen wurden in Nordamerika erbohrt 1821 bei Fredonia, 1823 bei Greensburg (Pennsylvanien), 1838 in Westohio, 1853 in Illinois, 1859—1860 bei Titusville, 1867 bei Cleveland, 1876—1880 in Kittaning, 1878 in Murraysville. Seit 1873 wird in Pennsylvanien das Erdgas in großem Maßstabe zur Kesselheizung und Beleuchtung, seit 1876 zum Hochofenbetrieb verwendet. Benachbarte Gasquellen versorgen zur Heizung und Beleuchtung für Haus und Küche die Städte Pittsburg (seit 1884) und Johnstown (seit 1886) mit Naturgas.

In den Vereinigten Staaten wurden im Jahre 1916 rund $7^1/_2$ Milliarden Kubikfuß Erdgas gewonnen.

Soweit das Erdgas nicht direkt zur Kessel- und Hochofenheizung verbrannt wird, findet es Verwertung zur Gasolindarstellung. Die industrielle Gasolinerzeugung auf dem Wege der Kompression, Kühlung mit flüssiger Kohlensäure oder durch Kombination beider Verfahren entwickelte sich besonders in Amerika, wo im Jahre 1917 (1914) in 886 (386) Betrieben 217 844 000 (42 658 000) Gallonen Gasolin aus Erdgas erzeugt wurden. 1000 Kubikfuß Erdgas liefern im Durchschnitt 3,1 Gallone Gasolin; der Preis für die Gallone betrug 1917 18,5 Cents.

Ein Verfahren zur Gewinnung von Gasolin aus Naturgas, das man in Dampf eintreibt, der unter hohem Druck steht, ist z. B. in **A. P. 1 195 158** beschrieben. S. a. **[244]**.

Vgl. auch die ununterbrochene Gewinnung leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe aus Natur- oder Leuchtgas nach **D. R. P. 337 054.**

Zur Gewinnung von Benzol aus der beim Zusammenpressen von Erdölgas erhaltenen Flüssigkeit behandelt man die von 66—88° siedende Fraktion zur Abscheidung der Äthylenhomologen mit verdünnter Salpetersäure und rektifiziert, so daß nur Benzol übergeht. **(E. P. 4663/1884.)**

In Amerika wird aus Erdgas eine ausgezeichnete Rußqualität hergestellt. Von den im Jahre 1920 erzeugten rund 50 Millionen Pfund dieses Rußes wurden 40% in der Industrie des Radreifenkautschuks, dessen Qualität der Ruß verbessert, verwandt und 35% dienten zur Herstellung von Druckerschwärze, die aus 8 Tl. Ruß und 1 Tl. Öl erzeugt, ausgezeichnete Eigenschaften haben soll. Weitere Verwendungsgebiete eröffneten sich dieser spezifisch sehr leichten Rußart in der Anstrichtechnik, Schuhwarenindustrie, bei der Erzeugung von Schallplatten, Schreibbändern und Kopierpapieren. (Ref. in **Chem.-Ztg. 1922, 289.**)

Das in den verschiedensten Varietäten vorkommende Erdwachs ist je nach seinem Gehalt an färbenden Oxydationsprodukten dunkelbraun bis schwarz. Je nach seinem Gehalt an leichten Kohlenwasserstoffen, harzigen Oxydationsprodukten und Feuchtigkeit ist der Ozokerit weichknetbar oder hart-spröde mit grobem, schieferigem Bruch, salbenartig mit Erdöl durchtränkt (Kindebal), fest und hart (Marmorwachs) und stark mit Gangart oder erdigen Bestandteilen vermengt (Lep). Die Dichte des roten Erdwachses schwankt zwischen 0,84—0,96; harte Sorten schmelzen bei 75—100°, weiche bei 45—66° C. Das durch Reinigung des Ozokerits hergestellte weiße Cersin ist eine amorphe, bienenwachsähnliche Masse mit petroleumartigem Geruch; sein spezifisches Gewicht liegt von 0,915—0,925; Schmelzpunkt 60—80°. Ceresin ist härter als Erdwachs, deshalb weniger knetbar; es wird von Terpentinöl, Kienöl usw. zu salbenartigen Produkten gelöst. Chemisch besteht das Erdwachs aus einer Mischung fester Glieder der Methankohlenstoffe, denen harzartige, sauerstoffhaltige Körper und Farbstoffe beigemengt sind. Der Kohlenstoffgehalt schwankt zwischen 85—86,5%, der Wasserstoffgehalt zwischen 12,4—14,8%; trocken destilliert liefert der Ozokerit wechselnde Mengen flüssiger Öle, fester Paraffine und Koks. Das Erdwachs ist leicht löslich in Erdöl, Benzin, Benzol, Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Äthylalkohol und Äther. Salpetersäure greift es nur in der Wärme an, Schwefelsäure oxydiert das Wachs. Beim Liegen an der Luft nehmen Erdwachs und Ceresin Sauerstoff auf, was ein Nachdunkeln und bei gleichzeitigem Entweichen leichtflüchtiger Bestandteile Verlust des Eigengeruches und Gewichtsabnahme zur Folge hat.

Das meist mit Gangart verunreinigte Erdwachs wird zunächst mechanisch durch Auslese der größeren reineren Wachsstücke sortiert, kleinere Stücke werden durch Abschaben des Gesteines mittels Handarbeit gewonnen. Darauf erfolgt das Aufrühren der zerkleinerten, ozokerithaltigen Gesteinstrümmer in mit Wasser gefüllten Bottichen, an dessen Oberfläche sich das Wachs ansammelt und mit Sieben abgeschöpft wird. Die weitere Reinigung der einzelnen Ozokeritarten zu verschieden reinen Handelssorten, geschieht durch Schmelzen, trocken oder in Wasser. In dieser Form bildet das Erdwachs das Ausgangsmaterial zur Ceresindarstellung, das daraus durch die Entfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure bei bestimmten Temperaturen (120 bis 160° C) und nachfolgende Filtration durch adsorbierender Substanzen in Filterpressen erhalten wird. Das weiß bis hellgelbe Produkt wird in Weißblechformen als Block oder Tafel gegossen und so dem Handel zugeführt.

225. Allgemeines über Asphalt.

Naturasphalt ist der formlose, braune bis schwarze fettglänzende, pechartige Verdunstungsrest des Erdöls von muscheligem Bruch und stark bituminösem Geruch. Er ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Laugen und Alkohol, während ihn Äther, Chloroform, Terpentinöl und Schwefel-

kohlenstoff leicht, Benzin und Benzol nur teilweise aufnehmen. Das spezifische Gewicht des Asphalts schwankt zwischen 1,06—1,42; sein Schmelzpunkt liegt bei 100—130°. Bei Handwärme erweichend, brennt er mit stark rußender Flamme. In der chemischen Struktur der verschiedenen Asphalte tritt allgemein keinerlei Übereinstimmung auf; sie bestehen hauptsächlich aus geschwefelten Kohlenwasserstoffen oder aus deren Lösungen in festen oder flüssigen Kohlenwasserstoffen. Der in Benzin lösliche Teil (65—75%) der Asphalte heißt „Petrolen $C_{20}H_{64}$", der nur durch Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff extrahierbare Rest „Asphalten $C_{40}H_{64}O_3$". Petrolen enthält 25—50% gesättigte di- und polycyclische Polymethylene, Asphalten ungesättigte, geschwefelte Kohlenwasserstoffe von hohem Molekulargewicht. Die Elementaranalyse ergab als durchschnittliche Zusammensetzung des Asphalts 76,4—89,3% Kohlenstoff, 8,1—11,5% Wasserstoff, 0,2—13,5% Sauerstoff, 1,4—10,0% Schwefel, 0,6—2,4% Stickstoff.

Die Asphaltite (Glanzpeche) sind schwarz, spröde, von muscheligem Bruch und ausgesprochen hohem Fettglanz. Sie kommen hauptsächlich als Gilsonit, Grahamit und Manjak vor und unterscheiden sich von den Asphalten außer durch die obengenannten physikalischen Merkmale durch die verschiedene Zusammensetzung und ihren Gehalt an Malthen, ihre Löslichkeit in Benzin und Tetrachlorkohlenstoff und ihren höheren Schmelzpunkt.

Asphaltgesteine wie bituminöser Kalk, Dolomit, Schieferton und Mergelschiefer sind je nach Lage und Formation von wechselnder Beschaffenheit. Ihr Bitumengehalt beträgt zwischen 9 und 20%.

Über die Aufarbeitung des in den Alpenländern, namentlich in der Innsbrucker Gegend in großen Mengen vorgefundenen Asphaltsteines siehe die Ausführungen von **M. v. Isser, Petroleum 1919, 73.** Man gewinnt aus 100 kg des Rohproduktes (bituminöse Schiefer) etwa 15% teeriges Steinöl, 53 cbm Gas (3200 W. E.) und einen viel Ammoniak enthaltenden Rückstand

Den Übergang vom flüssigen Erdöl zum Bergwachs bildet der dickflüssige durch Oxydation und Verdunstung des Öls gebildete Bergteer (Erdteer). Er ist eine schmierige, zähe braunschwarze Masse, die in der Kälte hart und spröde, erwärmt weich ist. Sein spezifisches Gewicht ist kleiner als das des Wassers, kann aber durch mineralische Beimengungen bis zu 1,60 steigen. Der Bergteer ist unlöslich in Wasser, dagegen in Äther und den genannten Asphaltlösungsmitteln leicht, in Alkohol schwerer löslich. Er verbrennt mit stark rußender Flamme.

Der reine Asphalt kann direkt ohne weitere Verarbeitung verwendet werden; bituminöse Gesteine und Sande werden gebrochen und zerkleinert, in Wasser aufgekocht, wobei sich Gangart, Sand und sonstige Verunreinigungen absetzen und der Asphalt oben abgeschöpft wird. Letzterer wird durch Destillation mit überhitztem Dampf von den flüchtigen Ölen, die 45—50% des Gesamtbitumengehalts betragen, befreit und weiterhin verarbeitet.

226. Verwendung der Erdölprodukte. Gefäßmaterial und -behandlung.

Die Verwendung des rohen Erdöls wie seiner Destillationsprodukte ist eine vielfache. Das ungereinigte Rohöl dient hauptsächlich zur Heizung von Kesselanlagen und Dampfschiffen, sie erfolgt auf dem Wege feinster Zerstäubung durch Zentrifugalzerstäuber. Der Heizwert eines Kilogramms Rohöl entspricht 14—15 000 Calorien, kommt also dem Heizwert von 2,5 kg Steinkohle oder 4,5 kg Holz gleich. Neben dieser gegenüber mittelguter Steinkohle mehr als verdoppelten Heizwirkung hat die rationell betriebene Erdölfeuerung die Vorteile rauchlosen Verbrennens ohne Asche- und Staubbildung, handlicher Lagerung, bequemer Zuführung und Arbeit und damit bedeutender Lohnersparnis; demgegenüber stehen die Nachteile langer verzweigter Rohrleitungen mit zahlreichen Ventilen, Düsen und Pumpen, deren Wartung und sachgemäße Behandlung ein wohlgeschultes Heizerpersonal erfordert. Rohöl wird außerdem, allerdings mit fraglichem Wert, zum Zwecke der Staubbindung bei der Straßensprengung auch zur Imprägnation von Zement gegen die auflösende Wirkung des Meerwassers verwendet. Die leichtsiedenden Destillate des Erdöls, so Benzin (Heizwert 11 000 Calorien) kommen zum Motorenbetrieb, als Fleckmittel, Lösungsmittel für Harze, Kautschuk und Öle, als lokale Anästhetica bei chirurgischen Operationen, zur Wollentfettung, zur Carburierung für Leuchtgas in Frage. Ligroin wird in eigens konstruierten Lampen gebrannt, dient als Ersatz an Stelle des Terpentinöls für Malerfarben und zur Knochenfettextraktion. Petroleumputzöl wird als Putzmittel, zum Verdünnen von Lacken und Firnissen, zum Leuchtgascarburieren benützt. Die Leuchtölfraktionen dienen fast ausschließlich als Brennstoff in Lampen und in Petroleummotoren, schwere Öle als Schmier- und Lagermaterial Paraffin wird zu Kerzen, zur wasserdichten Imprägnierung, als Appretur- und Isoliermaterial. Vaselin als Salbengrundlage für Pomaden, Schminken, für medizinische Zwecke, als Rostschutz für Metalle, zum Einölen von Maschinen, Leder und Waffen verwandt.

Erdgase werden verschiedenorts technisch zu Beleuchtungszwecken, zur Kesselheizung und zum Betrieb von Kalköfen verbrannt.

Aus Erdwachs wird hauptsächlich Ceresin hergestellt, dessen Fabrikation 70—75% der Ozokeriterzeugung umfaßt. Ungereinigtes Bergwachs findet als Isoliermittel, zum Teil in Mischung mit Asphalt, als Kabelhüllen- und Imprägnierungsmittel für Stoffe und Holz, zum Ausfüllen von Bodenfugen Verwendung. Ceresin kommt teils rein, teils gemischt mit Paraffin, Harzen, Wachsen als Kunstwachs, Kerzenmaterial, Kabelwachs, zum Wasserdichtmachen von Geweben, zur Imprägnierung von Zündhölzern, Holzarten, Lederriemen, als konservierender Rostschutzanstrich für Metalle und Legierungen, in Anstrich-, Flaschenverschluß- und Isoliermasse usw. in den Handel.

Asphalte finden in ausgedehnter Weise Verwendung: als Mörtelbestandteil, zur Kabelisolierung, als Kitt, Rostschutzmittel, zur Fabrikation von Dachpappe, Röhren, Platten, zum Dichten von Schiffen, zu Isolierschichten bei Bauten (Fußböden), als Asphaltlackzusatz, als Schutz gegen Insektenfraß an Telegraphenstangen und in der Hauptsache als Straßen- und Gehwegbelag.

Asphaltite haben für die Lack- und Firnisindustrie und in der Reproduktionstechnik einige Bedeutung.

Für die Erdölindustrie eignet sich als Rohrleitungs- und Gefäßmaterial Kupfer, Nickel, Aluminium, Zinn und Eisen, weniger das Zink und gar nicht das Blei. Aluminium wird durch reines Erdöl angegriffen, in noch höherem Maße leiden Zink und Phosphorbronze. **(A. Gawalowski.)**

Zur Auskleidung und zum Überzug von Behältern, die zum Aufbewahren von Erdöl dienen sollen, verwendet man Holzteerpech, allein oder im Gemenge mit Holzteer (und zwar namentlich von Buchenholzteer, da festgestellt wurde, daß diese Präparate von Mineralölen kaum angegriffen werden), entweder direkt oder gelöst mit Zusatz von Mineralien, Farbstoffen, Faserstoffen und Trockenmitteln (Quarzsand, Asbestfasern, Kieselgur). **(D. R. P. 282 712.)**

Betonbehälter zur Ölaufbewahrung sollen durch Tränkung mit Wasserglas in wässeriger Lösung dauernde Dichtigkeit erlangen. **(D. R. P. 339 582.)**

Nach **D. R. P. 315 966** u. **326 047** kleidet man Teerölbehälter mit Ton aus, den man mit Wasser bzw. durch eine Flüssigkeit plastisch macht, die schwerer ist als das im Behälter Aufzubewahrende.

Da sich dunkle Körper mehr erwärmen als helle und glänzende, weil sie aus auffallendem Licht mehr Wärmestrahlen absorbieren, empfiehlt es sich Tanks, die zur Lagerung von Benzin oder Ölen dienen, möglichst hell anzustreichen. Am besten wäre die Herstellung der Tanks aus verzinntem Eisenblech, doch besser, da dieses zu leicht korrodierbar ist, wählt man einen Anstrich aus Aluminiumfarbe oder aus Blei-, Zink-, Leinölfarben. **(Zentr.-Bl. 1920, II, 645.)**

Über die Reinigung von Erdölfässern mit gebranntem Kalk, Bierfässern mit Soda- oder Natronlauge und Weinfässern mit einer Abkochung von Nuß- oder Rapsöl mit Zwiebeln, siehe **Polyt. Zentr.-Bl. 1872, 688** bzw. **142** und **Industrieblätter 1872, Nr. 11.** S. a. **[171]**, ferner **Bd. I [85]** u. **Bd. IV [434]**.

Erdölgewinnung, -verarbeitung, -reinigung.

227. Erdölförderung, -entwässerung, -vorreinigung.

Die Förderung des Erdöls geschah anfänglich in primitiver Weise durch Abschöpfen des auf der Wasseroberfläche sich ansammelnden Öls. An Stelle der natürlichen Ölgruben traten bald künstliche handgebohrte Schächte, die mit starken Holzpfosten ausgezimmert waren und ihr Licht von der Sonne erhielten. Das durch Einschöpfen in Eimer im Handbetrieb ausgeübte Gewinnungsverfahren, das heute noch zum Teil in Rumänien angewandt wird, ist durch maschinelle nach amerikanischem Muster ausgeführte Dreh-, Spül-, Stoß- und Freifallbohrung ersetzt worden. Die vom Bohrer losgerissenen Gesteinsteile werden durch Spülwasser, das im hohlen Bohrgestänge dem Bohrloch zufließt, aus dem Loch herausgespült, wodurch zugleich der Bohrmeißel gekühlt wird und das Bohrloch stets sauber bleibt. Bei trockener Bohrung beträgt die Tagesleistung 3—4 m, bei Spülbohrung 20—30 m, — Leistungen, die mit der Härte und Art der durchbohrten Formationen stark variieren. Die Lagerung des bei natürlich vorhandenem Gasüberdruck selbst ausfließenden oder unter Zuhilfenahme motorischen Antriebs ausgepumpten Erdöls geschieht in Erdbassins oder Tanks, ähnlich den Gasbehältern unserer Gasanstalten, die durch geeigneten Innenanstrich, Zu- und Abflußröhren, Sicherungen gegen Explosionsgefahr usf. geschützt sind. Zum Transport benützt man Holz- und Eisenfässer, Tankwagen und vor allem weitverzweigte Röhrensysteme, die das Rohöl direkt zur Raffinerie oder zum Verschiffungsplatz leiten. Diese Röhrenleitungen erstrecken sich auf Tausende von Meilen und große Pumpstationen sorgen für die Überwindung der Reibungswiderstände.

Über die Schwierigkeiten der Entwässerung von rohem Erdöl bei gleichzeitiger Entfernung der Salze siehe **Rosenthal, Petroleum 1909, 315.**

Verfahren und Vorrichtung zum Entwässern und Reinigen von Mineralölen sind in **A. P. 1 207 381** beschrieben.

Über eine Ölentwässerungsanlage, bei der das Öl in Röhren erhitzt zu einem Scheider gelangt, wo sich Leichtöle und Wasserdampf von dem Öl trennen und letzteres vom Boden des Apparates zu den Vorratsbehältern geleitet wird, während die Dämpfe wie üblich einen Kondensationsapparat passieren, siehe **S. J. Hardison,** Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 376.**

Zum Abscheiden von Wasser, Salz und Schlamm aus rohem Erdöl erhitzt man dieses mit Süßwasser in einem mit Kühler versehenen Behälter bis sich Wassertropfen zeigen, überläßt das Erdöl dann der Ruhe, zieht Wasser und Verunreinigungen ab und destilliert das Erdöl wie üblich. Durch den Süßwasserzusatz wird die dem Erdöl beigemischte Salzsole, die mit ihm eine Emulsion bildet, leicht abgetrennt und zugleich wird der Siedepunkt der wässerigen Bestandteile so weit herabgesetzt, daß auch die leichtest verdampfenden Erdölteile vorläufig zurückbleiben. Die Süßwasserschicht verhindert überdies die Überhitzung des obenschwimmenden rohen Erdöles

und es entsteht durch die aufsteigenden Wasserdämpfe ein Gegenstrom, der den Abtransport der Verunreinigungen nach unten bewirkt. **(D. R. P. 248 872.)**

Zur Abtrennung des Wassers von dem Erdöl wurde auch vorgeschlagen, das Gemenge bei — 25° gefrieren zu lassen und die Eisstücke von den Kohlenwasserstoffen, die bei dieser Temperatur flüssig bleiben sollen, abzutrennen. **(D. R. P. 27 573.)**

Über die Verarbeitung der als lästiges Nebenprodukt betrachteten Rohölemulsionen, die 18—24% Öl enthalten, siehe **Ö. P. Anm. 7706.**

Zur Trennung wässeriger Roh-, Erd- und Schmierölemulsionen verwendet man neuerdings das Verfahren der Erhitzung jener Massen unter erhöhtem Druck, wodurch das Aneinanderhaften der Öl- und Wasserteilchen gestört und die Trennungszeit beschleunigt wird. Die mit der zugehörigen Apparatur von **J. Moscicki** und **K. Kling** in **Methan 1, 121** näher beschriebenen Methode eignet sich auch zur Entwässerung von Teerarten.

Nach **R. R. Matthews** und **Ph. A. Crosby** (Referat in **Chem.-Ztg. 1922, 144)** verwendet man zur Trennung wässeriger Erdölemulsionen mit gutem Erfolg eine wässerige Lösung mit 25% sulfonierter Ölsäure oder ein festes Gemisch von 83% Natriumoleat, 5,5% Natriumresinat, 5% Natriumsilicat, 4% Phenol, 1,5% Paraffin und 1% Wasser, in beiden Fällen unter gleichzeitigem Durchleiten von erwärmten Gasen (Luft oder Erdgas).

Zum Vorreinigen von Mineralölen und ihren Destillaten läßt man das Öl mehrere Stunden über einer mit Wasser gesättigten Mischung von Soda und Kochsalzkrystallen, bzw. über mit einer wässerigen Lösung dieser Salze getränkten walnußgroßen Koksstücken stehen. Ebenso kann man auch die Destillate behandeln, d. h. in jedem Falle das Öl so fein wie möglich verteilen und so bewirken, daß viele dünne Ölschichten mit großer Oberfläche mit dem Salz in Berührung kommen. Zweckmäßig bläst man während der Behandlungsdauer, um das Öl zu bewegen, Luft durch die körnigen Stoffe. **(D. R. P. 161 924** und **161 925.)**

Oder: Man leitet das Öl unter hohem Druck fein zerstäubt durch eine gesättigte, noch ungelöstes Salz enthaltende Salzlösung und läßt die auf ihr schwimmende Emulsion beim Abziehen aus einiger Höhe in kräftigem Strom frei herabfließen, worauf man das von den Emulsionsstoffen getrennte reine Öl mit trockener Luft behandelt und schließlich unter hohem Druck durch ein Filter treibt. **(D. R. P. 266 132.)**

Zur Gewinnung von Öl aus Erdölsanden und zu deren Aufbereitung löst man das ölführende Material unter dem mechanischen und ätzenden Einfluß eines Strahles von Kaliendlauge (Magnesiumchloridlauge) aus der Lagerstätte heraus und läßt das strömende Gemenge eine geheizte Rohleitung durchströmen, in der ohne weiteren mechanischen Einfluß das anhaftende Erdöl von dem als Grubenversatz verwendbaren Sand entlassen wird. **(D. R. P. 319 548** und **319 549.)**

Zur Abscheidung von Mineralöl aus Sand und Gestein verrührt man das Material, z. B. den Ölsand aus Alberta oder Utah, zuerst bei 60—80° und dann bei normaler Temperatur mit einem emulgierenden oder schaumbildenden Stoff wie Seife, Türkischrotöl, Saponin oder Leim oder mit Paraffinöl unter gleichzeitigem Zusatz eines Schaumbildners und dekantiert die Mineralölsuspensionsschäume von den abgesetzten Mineralbestandteilen. **(E. P. 163 519.)**

Verfahren zur Verarbeitung spez. von deutschem Roherdöl sind in **D. R. P. 215 611** und **215 612** beschrieben.

228. Erdölverarbeitung.

Der Zweck der Erdölverarbeitung ist die Erzeugung möglichst hochverwertbarer Produkte. Wie es Erdöle gibt, die nur als Heizmaterial und nach Abtreibung kleiner Mengen flüchtiger Bestandteile als Schmiermittel Verwendung finden, so erzeugt man aus anderen eine ganze Reihe wichtiger Produkte wie Benzin, Leuchtöl, Schmieröl, Paraffin und Vaselin. Im allgemeinen bietet der Betrieb der Erdöldestillationen und -raffinationen trotz der großen Verschiedenheiten der Rohprodukte vieles Gleichartige, so daß an einem typischen Repräsentanten, dem pennsylvanischen Erdöl, die Verarbeitungsmethoden geschildert werden können.

Das Rohöl wird einmal durch Destillation, die durch direkte Heizung der Kessel oder Einblasen überhitzten Dampfes erfolgen kann, in verschiedene hochsiedende Fraktionen getrennt, die dann durch chemische oder physikalische Mittel weiterhin gereinigt werden (Raffination). Unter den Destillationsprodukten unterscheidet man in der Praxis 3 Gruppen: 1. Leichtflüchtige Öle. 2. Leuchtöle (Petroleum). 3. Rückstände. Die bis zur Temperatur von 150° C übergehenden leichtflüchtigen Öle enthalten je nach der ursprünglichen Zusammensetzung des Rohprodukts verschieden große Mengen: Rigolen (Siedepunkt 18,3 C, Dichte 0,6), Petroläther (Gasolin, Kranaelol, Hydrocarbur, Sheerwoodöl, Siedepunkt 40—70° C, Dichte 0,66). Leichtbenzin (Putzöle, Siedepunkt 80—100°, Dichte 0,70). Ligroine (Siedepunkt 80—120°, Dichte 0,73). Die 2. Gruppe der Leuchtöle geht bis zu 300° C über und enthält das als Brennstoff bekannte Petroleum (Kerosin, Standard white, Siedepunkt 150—300° C, Dichte 0,75—0,86). Die teerartigen Rückstände der 3. Gruppe können durch weitere Erhöhung der Temperatur getrennt werden in: Schmieröle von der Dichte 0,74—0,86 und Paraffinöl (Dichte 0,86—0,96), aus denen sich das Paraffin beim Abkühlen abscheidet.

Der Destillationsrückstand ist kohlenstoffhaltiges Pech und Koks. Die Erdölpeche haben je nach Ausgangsmaterial und Herstellungsmethode mehr asphaltische oder paraffinartige Basis.

Eine besondere Darstellungsart leicht siedender Benzine aus den schwer verwendbaren, hochsiedenden Mittelölen ist der sog. Crackingprozeß. Chemisch besteht er in destruktiver Spaltung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe in kleinere Teilstücke paraffinischen und olefinischen Charakters. Technisch erfolgt diese Spaltung nach Verfahren von **Sabatier, Stransky** u. a durch Überleiten von Erdöldämpfen über Katalysatoren wie feinverteiltes Platin, Nickel, Eisen- und Nickeloxyd, Aluminiumchlorid oder Gemengen daraus bei Temperaturen von 5—600° C.

Das aus paraffinhaltigen Erdölen kolloidal gelöste, durch wiederholte Krystallisation bei wechselnden Temperaturen und allmählicher Abkühlung erhaltene Paraffin besteht bei variierender Zusammensetzung aus einer Mischung zahlreicher fester Kohlenwasserstoffe der Methanreihe vom Schmelzpunkt 38—60° C und Dichte 0,87—0,94. Die Paraffine sind weiße, wachsähnliche, zum Teil krystallinische, geruch- und geschmacklose Körper, die von Alkalien, Säuren und Chlor nicht angegriffen werden; sie sind verseifbar und bilden mit Harzen, Wachs und Stearin- wie Palmitinsäure beständige Gemenge.

Aus manchen Erdölen scheidet sich bei der Destillation salbenartiges, amorphes Vaselin (Petroleumgallerte, Kolloidparaffin, Petroline, Mineralfett) aus. Es ist weiß, farb- und geruchlos fluoresziert, schmilzt bei 32—50° C und hat die Dichte 0,80; es ist unlöslich im Wasser, löslich in Äther, Benzin, Terpentinöl usw. und wird als eine Mischung leicht schmelzenden Paraffins mit flüchtigen Ölen angesehen.

Die Veredelung der durch Destillation des Rohöls erhaltenen Fraktionen geschieht meistens durch konzentrierte, anhydridhaltige Handelsschwefelsäure. Die Säure wirkt dabei auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe teils polymerisierend, teils oxydierend und verharzend und bildet Anlagerungsprodukte in Form von Ätherschwefelsäuren. Phenole, Riech- und Farbstoffe werden total oxydiert, aromatische Kohlenwasserstoffe in Sulfosäuren übergeführt. Andere Raffinationsreagentien sind Oxydationsmittel wie chromathaltige Schwefelsäure, Salpeterschwefelsäure, Permanganate, Chlor, die aber wegen Umständlichkeit der Handhabung und Kostspieligkeit in der Betriebspraxis kaum verwendet werden. Zur Neutralisation der überschüssigen freien Säure zwecks Lösung der im Öl entstandenen Sulfosäuren und anderen Säureverbindungen wird Ätznatron von zweckdienlicher, empirisch gefundener Konzentration zugegeben.

Von physikalischen Raffinationsmethoden kommen in Betracht: 1. Entfärbungsmittel wie Knochen-, Holz-, Blutkohle. 2. Anorganische Bleicherden wie Bolus, Aluminiummagnesiumsilikat; ihre Wirksamkeit beruht auf der durch möglichst große Oberfläche gesteigerten Adsorptionsfähigkeit für Riech- und Farbstoffe usw. Eine vollkommene Trennung einzelner Erdölbestandteile durch Filtration des Erdöls durch Aluminiumhydrosilicate gelang bisher nicht.

Der Reihe nach gewinnt man demnach aus dem Erdöl: Die leichten Kohlenwasserstoffe Gasolin und Naphtha, ferner Gasöle, dann Heiz- und Spindelöle (neutrale und Paraffinöle), Dampfzylinderöle, d. s. die schwersten Kohlenwasserstoffe im Rohöl, Paraffinwachs, helles und dunkles Vaselin, staubbindende Öle, Erdölasphalt und schließlich Koks.

229. Erdölraffination: Rigolen, Benzin, einige Destillations(-Fraktionierungs-)verfahren.

Aus der Technik der Raffination des Erdöles bringt **R. Kissling** eine Zusammenstellung auch der bei der Destillation gewonnenen Produkte in **Petroleum 12, 1197** und **13205.**

Die Technik der Raffination des Erdöles verschiedener Abstammung, seine Vorbereitung für die Destillation, die Destillation und Raffination der Roh- und Rohleuchtöle, der rohen Schmieröle, des Paraffins, die Entparaffinierung der Schmieröldestillate und die Aufarbeitung der Destillationsabfälle beschreibt **R. Kissling** in **Petroleum 1916, 1197** und **1917, 205.**

Rigolen ist die am niedrigsten, nämlich bis höchstens 20° siedende Naphthafraktion. Das Produkt, das außer den Kohlenwasserstoffen noch Thioäther enthält, wird zur Entfernung der letzteren mit 1proz. Sublimatlösung, dann mit rauchender Schwefelsäure behandelt und schließlich über Ätznatron destilliert. Der Körper ist nicht einheitlich, sondern ein Gemenge von Pentanen und Butanen und dürfte, wenn er in größerer Menge gewonnen würde, an Stelle von Ammoniak und flüssiger Kohlensäure als Kälteerzeuger oder auch als Treibmittel statt Kohlensäure und Acetylen verwendbar sein. (Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 378.**)

Unter Benzin versteht man im allgemeinen die zuerst übergehenden Fraktionen des Erdöles. Je nach der Vorreinigung dieses Erdöls und nach dessen Abstammung genügt entweder die bloße Destillation zur Gewinnung des Benzins oder es muß sich gleichzeitig eine chemische Reinigung anschließen, die bei gewissen russischen Erdölsorten am besten mit chromsäurehaltiger Schwefelsäure, gefolgt von einer Behandlung mit bleioxydhaltiger Natronlauge oder mittels rauchender Schwefelsäure bewirkt wird. **(M. Rakusin, Chem.-Ztg. 1907, 3.)**

Die bei der Destillation in den Blasen zurückbleibenden Petroleumkesselsteine bestehen im wesentlichen aus Kochsalz und enthalten daneben noch Calciumchlorid, Spuren von Eisen, Magnesium und Kieselsäure, jedoch keine Sulfate, Carbonate, Phosphate, Nitrate und auch kein Kalium. Unter diesen Ablagerungsprodukten ist das Kochsalz insofern das schädlichste, als aus ihm und dem vorhandenen Wasserdampf Salzsäure entsteht, die ebenso wie die aus den Carbonaten freiwerdende Kohlensäure die Kühlschlangen der Destillierblase stark angreift. **(M. Freund, Chem.-Ztg. 36, 353** und **43, 587.)**

Nach einem älteren Vorschlage soll man dem rohen, aus der Quelle kommenden Erdöl durch teilweise Destillation zuerst die unter 300° flüchtigen Bestandteile entziehen und dann den Rückstand mit etwa 20% Benzin gemengt, auf 20—35° erwärmen, so daß sich mit dem Benzin jene Rohölbestandteile mit verflüchtigen, die unmittelbar als Beleuchtungs- und Schmiermittel dienen sollen. Das erhaltene sog. Primäröl beträgt etwa 35% vom Rohöl, der Rest, das Sekundäröl wird nochmals destilliert. **(D. R. P. 31 676** und **32 009.)**

Ein Destillationsverfahren für Mineralöle mit leichten Kohlenwasserstoffen statt mit überhitztem Wasserdampf ist mit der zugehörigen Vorrichtung in **D. R. P. 39 949** beschrieben.

Nach **J. S. Muir, Ber. d. d. chem. Ges. 1875, 277** reinigt man Mineralöle durch Destillation der rohen Öle über 3—6% Chlorzink.

Zum Destillieren von schweren Ölen, Ölrückständen oder Bitumen erhitzt man sie mit dem gleichen Gewicht Koks oder einem anderen porösen Körper in einer von unten geheizten Retorte auf etwa 475° und erhält bei stetigem Zufluß des Öles, niedrig siedende Destillate, die bei jeder Art von Rohölen in ihrer Zusammensetzung übereinstimmen. Nach einer Abänderung des Verfahrens arbeitet man mit einem Koksüberschuß und setzt die Öldämpfe an einer Stelle der Retorte bzw. Masse, die ungefähr 490° heiß ist, der Einwirkung der aufsteigenden nicht oxydierend wirkenden Verbrennungsprodukte aus, wobei die leichten Öle gleichzeitig abdestilliert und kondensiert werden. **(E. P. 4598, 7209, 7778** und **8836/1915.)**

Nach **D. R. P. 28 982** und **29 554** lassen sich Mineralöle in eine trockene, nicht durchschlagende Masse verwandeln, wenn man in ihnen eine Fettsäure löst, dann etwas Schwefelsäure oder Salz-Säure zusetzt und schließlich mit 35° warmem Wasser mischt, das 2% Alkali enthält. Nach dem Erkalten des Wassers bildet das Öl eine auf dem Wasser schwimmende feste Scheibe, während die mittlere Schicht von den schweren Kohlenwasserstoffen (Paraffin) gebildet wird und die untere Schicht die mechanischen Beimengungen enthält. Auf diese Weise soll es möglich sein, die leichten Kohlenwasserstoffe von den schweren zu trennen und damit die fraktionierte Destillation zu sparen.

Ein eigenartiges Verfahren der Fraktionierung von Erdöl, dessen Bestandteile von verschiedenem spezifischem Gewicht in einem mit Fullererde gefüllten Rohr verschieden hoch aufsteigen, so daß beim folgenden Zufügen von Wasser die Paraffinkohlenwasserstoffe in der oberen Schicht die ungesättigten am Boden angereichert abgeschieden werden können, berichten **Gilpin** und **Cram in Am. Chem. J. 1908, 495.**

Zur Reinigung von Mineralölen und überhaupt zum Klären trüber Flüssigkeiten setzt man ihnen Tannin - Gelatine - Natronlösung zu, die man durch Lösen von aus wässeriger Tannin- und Gelatinelösung in der Wärme erhaltbarem, in Natronlauge gelöstem Gelatinetannat bereitet, stellt das Öl-Klärmittelgemisch schwach schwefelsaurer und erzeugt so wieder Gelatinetannat, das die Schwebestoffe umhüllt und sie mit niederreißt. **(D. R. P. 327 085.)**

230. Wasserdampf- und Vakuumdestillation, elektrolytische Raffination.

Ein Verfahren zur Verarbeitung von deutschem Roherdöl ist dadurch gekennzeichnet, daß man jeweils kleine Mengen des Rohmaterials in hocherhitzten evakuierten Apparaten der Wirkung überhitzter Wasserdämpfe aussetzt, worauf man die verdampften Produkte der auf diese Weise unzersetzt siedenden Rohgemische zur Gewinnung wertvoller sehr viscoser Schmieröle benutzt. **(D. R. P. 169 952.)** Nach anderen Ausführungsformen **(D. R. P. 215 611)** in besonderen Vorrichtungen **(ebd.** und **D. R. P. 215 612)** hält man die Temperatur im Zersetzungsgefäß während des langsamen Einfließens des Rohstoffes zunächst auf 380—400° und erhitzt dann, wenn das Rohöl zugeflossen ist mit größeren Mengen (30—40% des Öles) von auf 475—500° überhitztem Dampf auf 420—430° so, daß 5—10% der verdampfbaren Stoffe nicht verdampft werden, sondern als Asphalt zurückbleiben.

Dieses auf dem Prinzip der Veränderung des spezifischen Gewichts der Gase oder Dämpfe beim Kühlen, Waschen, Kondensieren und Absorbieren der Dämpfe und beim Rektifizieren von Flüssigkeiten beruhende Destillationsverfahren für Erdöl und Kohlenwasserstoffe von **Kubierschky** beschreibt **C. H. Bormann in Petroleum 6, 2303.** Dadurch, daß man alle einzelnen Bestandteile des zu verarbeitenden Gemisches so hoch erhitzt, daß die verdampfbaren Anteile, gleichzeitig in Dampf verwandelt werden, wird der Siedepunkt auch der sonst leicht zersetzlichen hochsiedenden Körper herabgedrückt, so daß sie nun unzersetzt destillieren. Dadurch, daß man mit Unterstützung des Vakuums und nicht bis zum Koks, sondern nur bis zum Asphalt abdestilliert und das Destillationsgefäß mit verschiedenen, dem Zweck angepaßten Abänderungen versieht, gelingt es aus allen Rohölen gleichmäßige, aus Gruppen nahe verwandter Kohlenwasserstoffe bestehende Fraktionen von Leichtöl, Spindelöl, Maschinenöl und Zylinderöl neben Asphalt zu erhalten. Zur Raffination des so gewonnenen Zylinderöldestillates behandelt man sein Gemisch mit 30% gesäuerter leichter Gasöle mit Schwefelsäure, zieht von den abgesetzten gefällten Harzen ab, neutralisiert den Abhub, entseift durch eine Harzseifenlösung, befreit nun das Gemisch im Vakuum mit überhitztem Wasserdampf von dem Lösungsmittel und bläst ab, bis die Öle eine Viscosität von 4—5 E.-Graden und einen Flammpunkt von etwa 280° haben. Das nicht verfärbte Öl wird dann nach Zusatz von Laubholzmehl entparaffiniert. Zur Aufarbeitung der Säureharze verknetet man sie fortgesetzt mit kleinen Wassermengen und erhält so eine wässerige Ölemulsion, die nach Verdampfung des Wassers und Zusatz von Alkali ein billiges, grünlich gefärbtes wasserlösliches

Sprengöl für Straßenbauzwecke liefert. Nach diesem Verfahren der Schmierölgewinnung wird es nach **L. Singer** möglich, Rohöl in großen Mengen, auf kleinem Raum in einfacher Apparatur auf hochwertige Produkte zu verarbeiten. **(F. Seidenschnur, Petroleum 7, 1165** bzw. **1417.)**

Ein Verfahren zur Destillation von Erdöl mit Wasserdampf ist dadurch gekennzeichnet, daß man letzteren durch die Wärme des Destillationsgutes in ihm selbst erzeugt. Man trägt kleine Mengen Wasser in das über 100° auf etwa 200° erhitzte Öl ein, wobei das verdampfende Wasser, ohne sich am Boden ansammeln zu können, eine innige Vermischung des Öles mit Wasserdampf bewirkt und letzterer Gelegenheit findet, sich mit den leichtflüchtigen Bestandteilen des Öles zu sättigen. **(D. R. P. 245 545.)**

Nach **D. R. P. Anm. K. 45 005, Kl. 23 b** destilliert man Mineralöle u. dgl. bis zum Ende der Destillation mit überhitztem Dampf und verwendet die dem Dampf dann noch eigene, sowie die latente Wärme der Destillate zur Anwärmung des Rohgutes. Nach der Zusatzpatentanmeldung kondensiert man den von seiner Überhitzerwärme befreiten und nicht kondensierten Wasserdampf ganz oder teilweise und führt den unkondensierten Rest wie im Hauptpatent durch den Überhitzer hindurch wieder in den Destillator. **(D. R. P. Anm. K 47 971, Kl. 23 b.)** Vgl. den Crackprozeß **[241]**.

Die während des Krieges gestiegenen Ansprüche an die Güte der Schmieröle und der Wunsch, sich von ausländischem Rohmaterial möglichst freizumachen, gaben den Anstoß zur Errichtung von Erdöl-Hochvakuumdestillationsanlagen, die mit außerordentlicher Ersparnis an Zeit, Löhnen und Brennmaterial so bedeutende Wirtschaftlichkeit besitzen, daß sie sich oft schon in einem halben Jahre aus den Betriebsersparnissen gänzlich amortisieren. Man geht zweckmäßig von durch einen geeigneten Vorwärmer entbenziniertem Rohöl aus, das auch paraffinhaltig sein kann und schaltet zur schärferen Fraktionierung einen beliebigen Dephlegmator ein. Man erhält so auch aus Schiefer-, Braunkohlen-, Steinkohlenteer, Asphaltölen oder Fettsäuren wasserfreie, sehr homogene Destillate, deren Rückstand bei der Destillation, im Falle der Anwendung deutscher Erdöle, kaum die Hälfte der sonst gebildeten Menge an Säureharzen enthält. **(L. Singer, Petroleum 10, 605.)** Ein solches Verfahren zur fraktionierten Destillation von Petroleum oder Teerölen unter hohem Vakuum ist z. B. in **D. R. P. 285 969** beschrieben.

Apparat und Verfahren zum Destillieren oder Mischen von Petroleum, Teerölen u. dgl. unter Verwendung von stoßweise in den Kessel einströmender Luft oder eingeblasenem Dampf sind in **D. R. P. 270 832,** Verfahren und Vorrichtung zur ununterbrochenen fraktionierten Destillation von Roherdöl und Rohbenzol in **D. R. P. 326 418** beschrieben usw. — Hinsichtlich dieser und anderer vorwiegend mechanischer Verfahren zur Aufarbeitung des Roherdöles und seiner Bestandteile wie auch der später **[241 ff]** zu besprechenden Prozesse muß auf die umfangreiche Spezialiteratur verwiesen werden.

Ein elektrolytisches Erdölreinigungsverfahren bringt **D. R. P. 334 120.**

231. Roherdölbehandlung primär mit Säuren.

Über das Verhalten der Erdöle bei der Einwirkung von Schwefelsäure siehe die ausführliche analytische Arbeit von **Zaloziecki in Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 586.**

Die zur Raffination von Erdölen und Schmierölen verwendete Schwefelsäure muß frei von seleniger Säure, namentlich aber von Stickstoffoxyden sein, die eine Nitrierung, bzw. in ersterem Fall eine Oxydation des Erdöles hervorrufen. In **Chem. Rev. 20, 82** bringt **F. Schulz** Ergebnisse der Untersuchung der Schwefelsäure für den genannten Verwendungszweck und Angaben über den Nachweis der genannten schädlichen Bestandteile.

Das Verfahren der Reinigung von gecracktem und nicht gecracktem Erdöl oder von Schwelteer- und Steinkohlenteerölen mittels rauchender Schwefelsäure in besonderer Apparatur ist in **D. R. P. 92 018** beschrieben.

Dieser Anwendung der rauchenden Schwefelsäure steht der Mißstand entgegen, daß besonders die gecrackten und die Schweröle durch diese Behandlung dunkel gefärbt werden und einen unangenehmen Geruch annehmen. Zur Vermeidung dieser Erscheinung entfernt man die unter dem Einfluß des Oleums gebildeten Säureharze durch Nachbehandlung der Produkte mit geringen Mengen 75—100proz. Schwefelsäure, die die Säureharze entfernt, worauf man mit Wasser und Alkalien auswäscht. Man braucht z. B. für 10 t gecracktes galizisches Paraffinpreßöl 700 kg 10proz. Oleum und 200 kg 85proz. Schwefelsäure. **(D. R. P. 93 702.)**

Zur Reinigung dickflüssiger Erdöldestillate behandelt man sie unter ständiger Ableitung der Reaktionswärme kontinuierlich bei Luftausschluß unter Druck mit Schwefelsäure. **(A. P. 1 404 389.)**

Über Reinigung von Mineralölen, Braunkohlenteer und Mineralölrückständen mittels Schwefelsäure und einem Sulfat der Alkali- oder Erdalkalimetalle ohne Destillation und ohne Einwirkung oxydierender Mittel siehe **D. R. P. 175 458.** Durch den Zusatz des Sulfates wird besonders bei der Raffinierung pech- und asphalthaltiger Öle mittels Oleums eine Zerstörung des Öles durch die Schwefelsäure vermieden.

Zur Erzeugung von nichtrauchendem Brennöl aus schwerem Texasöl behandelt man die zwischen 120° und 315° übergehende Fraktion mit 66grädiger Schwefelsäure, wäscht wie gewöhnlich mit Wasser, Ätzlauge und wieder mit Wasser aus und behandelt nun zur Entfernung

der im Destillat vorhandenen, das Rauchen verursachenden Kohlenwasserstoffe mit nahezu wasserfreiem Methylalkohol, der nur die genannten Bestandteile aufnimmt. **(A. P. 951 272.)**

Um Mineralöle in eine trockene, nicht durchschlagende Masse zu verwandeln, mischt man sie mit Fettsäure, dann mit etwas Schwefel- oder Salzsäure und setzt schließlich 2proz. wässerige Natronlauge zu. Es soll auf diese Weise möglich sein, ohne Anwendung der fraktionierten Destillation, die gebildete untere Schicht, die die Verunreinigungen enthält, von der mittleren Paraffinschicht und der obersten rötlichbraunen Schicht zu trennen, aus der die Leuchtkohlenwasserstoffe gewonnen werden. **(D. R. P. 28 982 und 29 554.)**

Zur Reinigung der Erdöl-Schmierölfraktion behandelt man zuerst mit Schwefelsäure, dann vor dem völligen Absetzen, zur Herabminderung der färbenden Wirkung der Säure, mit gasförmigem Ammoniak, entfernt den Niederschlag und vervollständigt die Neutralisation des Öles durch Zugabe von Alkali. **(A. P. 1 188 961.)**

Eine Vorrichtung zum ununterbrochenen Verfahren der Reinigung von Erdöl (Naphtha, Leuchtöl) mit Hilfe von Schwefelsäure und folgend mit Alkali ist in **D. R. P. 297 283** beschrieben.

Nach der Schwefelsäurebehandlung werden die Mineralöle nach **Norw. P. 33 471** mit wasserfreier Soda unter gleichzeitigem Eintragen von Calciumchlorid neutralisiert.

Sulfurierte Mineralölprodukte arbeitet man nach **Norw. P. 35 564** in der Weise auf, daß man dem sulfurierten Mineralölschlamm mit Wasser die Sulfosäuren entzieht, vom Schlamm filtriert und im Filtrat mit Alkali die wasserunlöslichen Sulfate oder sulfosaueren Salze ausfällt.

Nach **E. P. 475/1911** kocht man das raffinierte Erdöl, um es weiter zu reinigen und zu entfärben, mit verdünnter Schwefelsäure und einem Oxydationsmittel von Art des Mangan- oder Bleisuperoxydes.

Nach **A. P. 542 749** bedient man sich zur Reinigung von Erdöl der salpetrigen Säure, die man entweder in Dampfform vor der Destillation auf das Öl einwirken läßt, wobei durch Reaktion auf die Schwefelverbindungen die grüne Farbe in Gelb umschlägt, oder man bringt in die Petroleumdestillationsblase ein Gemenge von Alkalinitrat und Abfallsäure, die während des Destillationsvorganges unter Bildung von salpetriger Säure reagieren.

Zur Reinigung von Rohölen oder deren Destillaten behandelt man sie mit Salpetersäure, verrührt dieses Ölprodukt mit 0,3—0,5% 35—38grädiger Natronlauge, setzt Zink-, Aluminium- oder Eisenpulver zu, überläßt die Mischung einige Zeit der Ruhe und zieht das gereinigte Öl, das dann weiter durch fraktionnierte Destillation in Leucht-, Schmier- und Zylinderöl zerlegt werden kann, von dem teerigen Bodensatz ab. **(D. R. P. 133 426.)**

Zur Erdölreinigung schüttelt man Leuchtöldestillat vom Siedepunkt 120—270° bei gewöhnlicher Temperatur mit dem gleichen Volumen einer 0,1proz. Lösung von salzsaurem Rosanilin, entfernt die wertlose hellrote, wässerige Schicht und filtriert die klare Erdölschicht von den violetten Häutchen, die sich nur in starkem Sprit zum Teil lösen, in verdünnten Alkalien und Säuren unlöslich sind. Nach verschiedenen Ausführungsformen des Verfahrens wird das Erdöl vorher oder gleichzeitig mit der wässerigen Lösung einer, mehrere Amidogruppen in Molekül enthaltenden aromatischen Base vermischt (evtl. unter Zusatz einer geringen Säuremenge) oder man setzt vor Behandlung mit der Base die wässerige Lösung eines Oxydationsmittels zu, oder man behandelt das so vorgereinigte Erdöl mit einer aromatischen Sulfosäure. **(D. R. P. 266 034.)**

Zur Harz-, Mineral- und Teerölgewinnung aus Erdöl erhitzt man 1000 Tl. höher siedendes Erdöl (Wietz) mit 100 Tl. technischer Phosphorsäure oder einem Gemenge von 75 Tl. Phosphorsäure, 10 Tl. Pyro-, 10 Tl. Meta- und 2 Tl. phosphoriger Säure unter stetem Rühren auf 300°. Ebenso erhitzt man zur Gewinnung von hellem Harzöl 1000 Tl. Harz auf 150° und in einem besonderen Kessel 100—150 Tl. technische Phosphorsäure auf 300°, mischt die beiden Produkte und destilliert nach raschem Erhitzen auf 300° ab. Man gewinnt so 20% wasserhelles Destillat vom spez. Gewicht 0,860—0,880 und den Rest als geruchloses weißes Harzöl vom spez. Gewicht 0,960—0,980. Nach dem **Zusatz D. R. P. 266 300** erhitzt man die rohen Öle statt mit Phosphorsäure mit einem syrupösen Gemenge von 20 Tl. Meta-, 20 Tl. Pyro-, 2 Tl. phosphoriger und 5 Tl. technischer Phosphorsäure (auf 1000 Tl. leicht siedendes Mineralöl berechnet) zunächst nur auf 150—200° und steigert dann erst die Temperatur zur Destillation auf 300° und mehr. **(D. R. P. 264 811 und 266 300.)** Nach dem weiteren Zusatzpatent erhitzt man die Phosphorsäure, bzw. eine andere Sauerstoffverbindung des Phosphors und versetzt dann erst mit Mineralölen, Teer oder Harz, letzteres in flüssigem Zustande, bzw. leitet deren Destillate ein oder durch und kann so nicht nur die schweren, sondern auch die leichten Öle verarbeiten, die bei niedriger Temperatur abdestillieren. **(D. R. P. 270 537.)** Schließlich braucht man nicht wie in der Ausführungsform eines der genannten Verfahren bei Gegenwart indifferenter Gase oder Dämpfe zu arbeiten, wenn man die Teere oder Teerabkömmlinge mit fein verteilter Phosphorsäure unter starkem Rühren in der Wärme behandelt. **(D. R. P. 278 192.)**

Über die Reinigung der aus ihren Salzen abgeschiedenen salzhaltigen Naphthasulfosäuren durch Waschen mit wässeriger Schwefelsäure siehe **D. R. P. 350 299.**

232. Abfallsäure-(Rückstands-)aufarbeitung allgemein. — Diffusions- und Extraktionsverfahren.

Über die Verwertung der Abfallprodukte in der Mineralölindustrie siehe die die Literatur bis 1900 umfassende Arbeit von **R. A. Wischin in Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 507.**

Zur Verarbeitung mancher Erdöle (Oklahoma) auf Zylinderöle muß man ihnen mittels konzentrierter Schwefelsäure die in ihnen enthaltenen etwa 4% Asphalt entziehen, wodurch allerdings 13—16 Volumenprozent des Öles verlorengehen. Während der Säureteer ungesättigte Kohlenwasserstoffe in loser Verbindung mit Schwefel, Schwefelsäure, Harz und Wachskörper enthält, die man gewinnen kann, läßt sich aus dem Destillat des von der Schwefelsäure befreiten Bitumens mittels Quecksilberchlorides ein fadenziehendes, guttaperchaartiges Harz abscheiden, das den Geruch der Ichthyolkohlenwasserstoffe hat. **(F. C. Thiele, Chem.-Ztg. 37, 841.)**

Die Abfallsäuren der Benzin- und Erdölraffination enthalten 90%, jene der Schmierölreinigung 80% und die Abfallprodukte der Paraffinölindustrie nur 47,65% Schwefelsäure, neben 13,52% Mineralöl, 25,8% ätherlöslichen Bestandteilen, wenig schwefliger Säure, Spuren Bleisulfat und arseniger Säure. Nach Untersuchungen von **E. Kolbe** enthalten die Abfallsäuren der Mineralölindustrie, und zwar in der Vorsäure bzw. in der Hauptsäure in runden Zahlen 13 (8) % harzige, 2 (0,8)% ölige Stoffe, 58 (82)% Schwefelsäure und 28 (9)% Wasser und andere nicht bestimmte Bestandteile, und ähnlich stellt sich das Verhältnis bei den Abfallsäuren der Paraffinfabrikation zu 9 (8,5)% organischer Substanz auf 77(80)% Schwefelsäure. Aus diesen Zahlen geht hervor, wie wichtig es ist die Abfallsäuren zu regenerieren. **(Petroleum 12, 173.)**

Das einfachste Verfahren zur Rückgewinnung von Schwefelsäure aus Abfallsäuren aller Art ist jenes des **D. R. P. 226 999.**

Die meisten dieser Regenerierverfahren liefern schwarze Säuren, nur die Methode von **L. v. Blacher** und **St. Stenzel** soll zu wasserhellen Säuren führen. Man verdünnt nach diesem Verfahren die Abfallsäure mit 50% Wasser, trennt die verdünnte dunkelbraune Lösung von dem Öl, dampft sie auf 60° Bé ein und destilliert den Eindampfrückstand unter gleichzeitiger Luftdurchleitung aus einer Retorte, in der sich siedende konzentrierte Schwefelsäure befindet. Das Destillat ist 60grädig und kann leicht zu 66grädiger Säure konzentriert werden. Man erhält aus 90 Tl. Schwefelsäure der Abfallsäure 75—80 Tl. höchstkonzentrierte Schwefelsäure zurück. Die durchstreichende Luft enthält viel Kohlensäure aber keine Spur von Schwefeldioxyd. Die ausgeschiedenen Öle dienen als Heizmaterial. **(R. Wispek, Petroleum 1911, 1045.)** Vgl. **W. Göhlich, Apoth.-Ztg. 1911, 420.**

Aus den von der Schmierölreinigung stammenden sauren Abfällen läßt sich die Schwefelsäure im Gegensatz zu den Abfällen der Benzin- und Leuchtölreinigung nicht in technisch-lohnender Weise rückgewinnen, so daß man die Massen nach Abtrennung des mitgerissenen Öles mit Kalk neutralisiert und dann zu Klebmassen oder Asphaltersatzstoffen verarbeitet. **(F. Schwarz, Chem. Rev. 19, 210.)**

Die Regenerierung der Mineralölraffinerie-Abfallsäuren und die Rückgewinnung von 90% der in ihnen enthaltenen Schwefelsäure in Form von Schwefeldioxyd erfolgt neuerdings durch bloßes Erhitzen der Säure im Gemisch mit Schmierölreinigungsabfallsäuren, wobei die in ihnen enthaltenen Asphaltstoffe die Zersetzung der Schwefelsäure begünstigen. Die Menge der unverändert übergehenden Schwefelsäure ist beim Zersetzen einer Mischung von Schmieröl- und Mineralöldestillationsabfallsäuren wesentlich geringer als beim Erhitzen der Schmierölabfallsäuren für sich. **(E. A. Kolbe, Petroleum 14, 837.)**

Nach **D. R. P. 338 169** behandelt man 100 Tl. entsäuertes und entwässertes Säureharz der Mineralölraffination bei 120—125° unter Rühren mit 5—10.-Vol.-Tl. Schwefelsäure vom spez. Gewicht 184 und soll so Mineralöle gewinnen können.

Zur Regenerierung von Abfallsäuren der Erdöl-, Mineralöl- und Paraffinfabrikation bringt man die Säuren in in Wasser gestellte poröse Tongefäße, durch deren Wandungen reine Schwefelsäure in das Wasser bzw. in statt des letzteren vorgelegte basische Flüssigkeiten diffundiert, so daß man bis zu 50grädige Schwefelsäure bzw. deren Salze wiedergewinnt, während in den Gefäßen Harz und Teer zurückbleiben. **(D. R. P. 182 264.)**

Zur Gewinnung verschiedener Fraktionen vom spez. Gewicht 0,912, 0,899 und 0,888 aus Erdölrückständen vom spez. Gewicht 0,914 behandelt man das Rohmaterial nach Mitteilungen, die **Charitschkow** auf dem V. Kongr. f. angew. Chem. machte, mit einem Lösungsmittel, z. B. Amylalkohol, und fällt dann mit 92proz. Sprit die verschiedenen Fraktionen, und zwar zuerst die spezifisch schwersten und höchstsiedenden, aus.

Zur Entharzung von Erdölrückständen mischt man sie mit hochsiedendem Fuselöl, scheidet so durch Erwärmen auf 50° die Asphalt- und Pechstoffe ab, drückt die amylalkoholische Lösung in ein anderes Gefäß und entfernt das Lösungsmittel. **(D. R. P. 124 980.)**

Zur Gewinnung der Schwefelsäure behandelt man den Abfallsäureschlamm nach **A. P. 1 409 590** mit Solventnaphtha.

233. Abfallsäureaufarbeitung: Abtrennungs- und Neutralisationsverfahren.

Zur Abtrennung der bei der Schwefelsäurereinigung von Mineralölen sich abscheidenden harzigen Verunreinigungen von dem darüberstehenden reinen Öl hält man die Harzmasse am Boden des Gefäßes durch Erwärmen dünnflüssig, in ihrem oberen Teil dagegen durch Abkühlung zähflüssig und verhindert so ein Aufsteigen der warmen flüssigen Harzmasse während ihres Abziehens am Boden des Behälters in das darüber befindliche Öl. **(D. R. P. 181 255.)**

Zur Reinigung von Mineralölrückständen und zur Gewinnung benzinlöslicher Produkte verrührt man diese mit einer Mischung von 3 Tl. 70proz. Alkohol und 1 Tl. 38grädiger Natronlauge im Verhältnis 3—4 Tl. des Mineralölrückstandes und 1 Tl. der alkoholischen Lauge, emulgiert das Gemenge durch Rühren in der Kälte, und erhitzt sodann so lange auf 70°, bis sich die alkoholische Lauge von dem Öl getrennt hat, worauf man sie als sehr dunkelgefärbte, grüne, klebrige Flüssigkeit vom Boden des Gefäßes abzieht. Der Kesselinhalt wird dann durch überhitzten Wasserdampf bei 100° von den letzten Alkoholresten befreit und ebenso destilliert man aus der Natronlauge den Alkohol ab, wobei man ein an der Oberfläche ausgeschiedenes Seifenharz als Nebenprodukt gewinnt. **(D. R. P. 121 690.)**

Zur Reinigung von Erdöldestillationsrückständen (auch Ozokerit) entzieht man ihnen einen grünen, färbenden Körper durch innige Mischung des Materials mit Seifenlösung, wobei man in der Weise verfährt, daß man zuerst ein Gemenge des Rohmateriales mit 5—10% Ölsäure oder Harzsäure erzeugt und dieses allmählich mit Alkalihydrat behandelt. Das fertige Mischprodukt wird nach dem Absetzenlassen oder Zentrifugieren getrennt, worauf man das Paraffin mit weichem, heißem Wasser und folgend mit schwacher Bariumchloridlösung wäscht und die Seifenlösung zur Wiedergewinnung der Fettsäure mit verdünnter Mineralsäure umsetzt. **(D. R. P. 85 000.)**

Zur Gewinnung von sulfosauren Salzen der Mineralöle und ähnlicher Kohlenwasserstoffe neutralisiert man die bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Mineralöle entstehenden sulfidartig gebundenen Schwefel enthaltenden Säuren oder die Lösungen ihrer Ammoniaksalze mit einer Base, filtriert von den unlöslichen Salzen und dampft das Filtrat ein. Die erhaltenen Produkte eignen sich zum Löslichmachen der Kohlenwasserstoffe, Phenole oder ätherischen Öle in Wasser. **(D. R. P. 112 630.)** Nach einem weiteren Zusatz läßt sich das Verfahren auch auf schwefelfreie Mineralöle, Harzöle oder ähnliche Kohlenwasserstoffe ausdehnen, und man kann so reduzierend wirkende wasserlösliche Sulfosäuren erhalten dadurch, daß man aus den Erdalkali- oder Schwermetallsalzen die Sulfosäure in Freiheit setzt und die filtrierte Lösung zur Trockne bringt. Nach einer anderen Abänderung gelingt es, die Säuren oder ihre Salze durch Oxydation so weit umzuwandeln, daß auch die Salze mit leicht reduzierbarer Basis haltbare, wässerige, durch hohe Desinfektionskraft ausgezeichnete Lösungen geben. Schließlich sind auch die keinen sulfidartig gebundenen Schwefel enthaltenden Säuren, z. B. die Tumenol- und Harzölsulfosäuren befähigt, nach dem Verfahren des Hauptpatentes wasserlösliche Erdalkali- und Schwermetallsalze zu geben. **(D. R. P. 114 393, 114 394 und 114 395.)** Nach einer weiteren Abänderung des Verfahrens oxydiert man die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe entstehenden, sulfidartig gebundenen Schwefel enthaltenden Säuren, vor der Bildung löslicher und unlöslicher Salze, neutralisiert die Oxydationsprodukte in wässeriger Lösung mit einer Base, filtriert von den unlöslichen Salzen und dampft das Filtrat ein. **(D. R. P. 120 014.)**

Die Trennung der bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineral- oder Schieferöle entstehenden Säuren in schwefelreiche und schwefelarme Verbindungen (Ichthyole) kann dadurch bewirkt werden, daß man das Säuregemisch mit organischen Basen neutralisiert (Anilin, Piperazin) und den in Wasser löslichen Teil der entstandenen Salze von dem unlöslichen trennt. Man kann die löslichen Salze des Säuregemisches auch mit Salzen organischer Basen trennen. **(D. R. P. 127 505.)**

Um Abfallschwefelsäure zu reinigen versetzt man die Säure mit äquivalenten Mengen von kohlensaurem Kalk und Sand oder dgl. und erhitzt diesen Gips-Sandniederschlag mit wenig Wasser unter Druck bis zur Abspaltung von Schwefelsäure oder ihrem Anhydrid und bis zur Bildung von Calciumsilicat. **(D. R. P. 262 466.)**

234. Abfallsäureaufarbeitung: Destillier- und Oxydationsverfahren.

Verfahren und Destilliervorrichtung zur Wiedergewinnung von Schwefelsäure und Öl aus Abfallsäuren sind in **D. R. P. 212 000** beschrieben. Im kälteren Teil des Apparates scheiden sich durch Verdampfung die Öle ab, im oberen heißeren Teil zersetzen sich die noch übriggebliebenen Harze und Teere und ein kleiner Teil der Schwefelsäure. Nach einer Abänderung unterzieht man die mit Wasser behandelte und erwärmte Abfallsäure vor der Erhitzung einer vorbereitenden Aufarbeitung in der Art, daß die beim Erwärmen aus ihr entweichenden Dämpfe in Kühlvorrichtungen von dem in ihnen enthaltenen Teil der Öle befreit werden. Man erhält unter Ausscheidung der Harze und Teere in fester Form etwa 50grädige Schwefelsäure und vermeidet die Verdampfungsverluste, die beim Erhitzen der Abfallsäuren entstehen. **(D. R. P. 213 589.)**

Um aus den bei der Säurebehandlung der Mineralöle erhaltenen sauren Teermassen die Öle bzw. aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen wiederzugewinnen, erhitzt man den Teer (100 Tl.) mit einem Gehalt von 43 Tl. gebundener Säure (66°) und 14 Tl. freier Säure (59°) mit 23,3 Tl. Wasser 2 Stunden bei 7 Atm. Druck auf 165°. Die drei gebildeten Schichten werden wie üblich getrennt, wobei man aus der obersten die rückgebildeten Öle, aus der mittleren die sauren Teerreste und aus der untersten Schwefelsäure von etwa 52° gewinnt. Es resultieren 38,7 Tl. schwere Öle und nach der Konzentration 51,3 Tl. Schwefelsäure von 66°. **(D. R. P. 257 768.)**

Vgl.: Verfahren zum Aufarbeiten der Abfallschwefelsäure aus der Teeröl- oder Erdölreinigung mit gespanntem Wasserdampf, bei dem die Schwefelsäure als reine Flüssigkeit und die Säureharze als harte krümelige Masse abgeschieden werden, die nach der Trocknung weder klebrig ist, noch zusammenbackt. **(D. R. P. 291 775.)**

Zur Wiedergewinnung von Schwefelsäure aus organischen Abfallsäuren läßt man sie in geschmolzene, über den Siedepunkt der Schwefelsäure erhitzte, saure Sulfate der Alkalien oder in ihre Gemische einfließen (wobei man zweckmäßig einen katalytisch wirkenden Zusatz, z. B. Kupfersulfat, zugibt) und fängt die übergehenden Dämpfe in geeigneter Weise auf. **(D. R. P. 267 878.)**

Über ein Verfahren zum Zersetzen der bei der Reinigung von Kohlenwasserstoffen sich ergebenden Schwefelsäureverbindungen, durch Erhitzen der möglichst feinverteilten Abfallschwefelsäure in Gegenwart von Kohle auf Temperaturen von mehr wie 250° siehe **D. R. P. 287 755.**

Zur Zurückgewinnung der Schwefelsäure aus Abfallschwefelsäure der Erdölraffination behandelt man den mit Wasser verdünnten schwefelsäurehaltigen Teer mit Dampf und Kohlensäure unter Druck und bläst die erhaltene Dünnsäure ab, worauf erst das schwere Öl und die Kohlensäure abgelassen werden. **(D. R. P. 292 728.)**

Zur Verwertung der Erdöl-, Paraffin- oder Teerabfallschwefelsäure erhitzt man sie zur Abscheidung der größeren Teermengen zuerst auf 150°, leitet die Schwefelsäure ab und erhitzt sie in einem anderen Gefäß mit Natronsalpeter auf 40—80°, so daß der noch vorhandene Teer als feste Kohle zur Abscheidung gelangt, worauf man durch Sieden der Schwefelsäure die Salpetersäure austreibt und die zurückbleibende Schwefelsäure wie üblich auf Bisulfat und Salzsäure usw. verarbeitet. **(D. R. P. 46 101.)**

Zur Bleichung der schwierig reinigbaren Bakuölrückstände verwendet man Schwefelsäure, die 4% getrocknetes Kaliumbichromat enthält, und erhält so ein dunkelbraunes, klares Öl, das nicht schwarz gefärbt ist wie andere derartige, als Viscosine bezeichneten Produkte. **(K. Charchikow, Braunkohle 1906, 1.)**

Zur Rückgewinnung von Säuren aus Säureharzen oxydiert man die bei der Raffination von Mineralölen mit Schwefelsäure entstehenden Säureharze unter anfänglicher Kühlung mit Chromsäure oder anderen gelinde wirkenden Oxydationsmitteln, die keine Verharzung herbeiführen, und zerlegt auf diese Weise die Säureester, die den wesentlichen Bestandteil jener Säureharze bilden. **(D. R. P. 344 877.)**

Zur Aufarbeitung der Erdölraffinations-Abfallschwefelsäure läßt man die nach Verdünnung von den Säureharzen getrennte schwarze Säure unter gleichzeitigem Einleiten eines Luftstromes in siedende, konzentrierte Schwefelsäure einlaufen und sammelt die übergehenden Dämpfe in Vorlagen auf. Die komplizierten organischen Verunreinigungen der Schwarzsäure werden durch die durch die Schwefelsäure bewirkte Oxydation völlig zu Kohlensäure verbrannt. **(D. R. P. 221 615.)**

Zur Aufarbeitung des bei der Raffination der Mineralöle mit Schwefelsäure erhaltenen Säureteers destilliert man ihn im vorerhitzten Luftstrom bei 250—350°, oxydiert so den Schwefel der Schwefelverbindungen zu Schwefeldioxyd, das man nach Entfernung der überschüssigen Luft, des Stickstoffes und kleiner Mengen von Kohlensäure seiner Verwendung zuführt und gewinnt daneben flüssige Kohlenwasserstoffe und Koks. **(D. R. P. 224 566.)**

Zur möglichst vollkommenen Abscheidung der Säureharze leitet man durch das wie üblich erhaltene Ölschwefelsäuregemisch direkt oder nach erfolgter Abtrennung der ausgefällten Säureharze bei gewöhnlicher Temperatur bis zur völligen Vertreibung des Schwefligsäuregases einen indifferenten Gasstrom durch und erreicht so, daß sich die reinen, hellen Öle von den in Lösung gebliebenen Säureharzen auf kaltem Wege und ohne Anwendung von Wasser oder konzentrierten Laugen, ohne Bildung schwer separierbarer Emulsionen, abtrennen lassen. **(D. R. P. 270 074.)**

235. Benzolreinigungsrückstand-Aufarbeitung.

Auch die bei der Benzolreinigung [247] entfallende Abfallsäure ist ein schwer beseitigbares, lästiges Produkt. Zu ihrer Verwertung kann man sie von den harzartigen Produkten befreien, um sie dann zur Herstellung von Ammoniumsulfat zu verwenden, das aber wegen der schwer zu beseitigenden geringen Teerreste mißfarbig bleibt. Bei der Abtrennung des Teers aus der Abfallsäure ergibt sich weiter der Mißstand der Bildung schwefligsaurer Gase und anderer riechender Zersetzungsprodukte, so daß man diese durch besondere Absorptionsmittel beseitigen muß. Nach einem neueren Verfahren wird diese Abfallsäure durch direkte Erhitzung mit Teer zur Gewinnung eines guten Pechs verwendet. **(D. R. P. 272 189.)**

Zur Reinigung der Abfallschwefelsäure der Benzolfabrikation treibt man Warmluft, und zwar am besten die zur Kühlung des Koksofenmauerwerkes dienende erhitzte Druckluft feinverteilt in die Abfallschwefelsäure, nachdem man die Luft durch Überleiten über ungelöschten Kalk vorher völlig getrocknet hat. Der so gelöschte Kalk läßt sich dann bei Gewinnung der Nebenprodukte für die Ammoniakherstellung verwenden. **(D. R. P. Anm. G. 37 742, Kl. 12 l.)**

Zur Aufarbeitung der Abfallschwefelsäure bei der Benzolfabrikation mischt man sie in unverdünntem Zustande gleichzeitig mit Ammoniakwasser und verbrauchtem Benzolwaschöl, Teeröl oder Steinkohlenteer und erhält so ohne Aufwendung von Feuerungsmaterial unmittelbar, direkt verarbeitbare reine Ammonsulfatlauge und ein säurefreies Teerprodukt. Nach dem Zusatzpatent stellt man zunächst die Mischung von Abfallsäure mit Teer, Teeröl oder verbrauchtem Waschöl her und setzt dann Ammoniakwasser zu, in dem ein Teil des Ammoniaks an Salzsäure gebunden ist. Beim folgenden Einleiten von Wasserdampf, der sich in dem reaktionsheißen Gemisch nicht kondensieren und so die Ammonsulfatlauge nicht verdünnen kann, vermag man dann aus der Lösung der harzigen Bestandteile der Abfallsäure in dem Waschöl Benzol und seine Homologen

neben Salzsäure abzutreiben. Letztere erscheint als wertvolles Nebenprodukt in erhöhter Ausbeute, wenn man das bei der sog. heißen Ammoniakgewinnung entfallende Ammoniakwasserkondensat verwendet. Im übrigen wird nach dem Hauptpatent verfahren. **(D. R. P. 289 162 und 289 524.)**

Zur Herstellung heller, an der Luft leicht trocknender Öle destilliert man die Säureharze der Benzolfabrikation im Vakuum, wobei die erhaltenen schwefligsauren Dämpfe abgetrennt und für sich auf Schwefelsäure verarbeitet werden. **(D. R. P. 320 255.)**

Zur Verarbeitung des bei der Raffination organischer Produkte abfallenden Säureteers knetet man ihn zur Trennung in Säure und Pech und Entfernung der konzentrierten Schwefelsäure in einer indifferenten Flüssigkeit wie Benzin oder Erdöl. **(D. R. P. 233 517.)**

236. Erdöl-Alkalibehandlung (Entfärbungspräparate).

Nach **A. Guiselin** empfiehlt es sich zur Vermeidung von Materialverlusten die Erdölraffination mit der Laugenbehandlung zu beginnen, dann mit Säure zu waschen und schließlich evtl. nochmals mit Lauge zu arbeiten. Unter Vermeidung der Emulsionsbildung werden so klare Öle und lösliche Naphthenseifen gebildet. (Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 426.)**

Zur Umwandlung von Erdöl oder Erdpech in Brennöl soll man das Rohmaterial nach **D. R. P. 14 924** einige Stunden mit Kalk erhitzen und dann abdestillieren.

Zur Abscheidung der im Erdöl und seinen Rohdestillaten vorhandenen oder beim Stehen an der Luft, besonders im Lichte, in ihm entstehenden organischen Säuren schüttelt oder verrührt man das Erdöl bzw. zentrifugiert die viscoseren Sorten mit trockenem Kalkhydrat, wobei die Güte der Produkte sich nicht nachteilig ändert und die Säuren doch vollständig entfernt werden. **(F. Schulz, Petroleum 1909, 86.)**

Zum Reinigen von Mineralölen erhitzt man sie unter hohem Druck zusammen mit Baumwollabfällen, die mit starker alkalischer Lauge getränkt sind. **(E. P. 153 844/1920.)**

Die Vorreinigung des Petroleums mit Schwefelsäure und die weitere Reinigung durch Verkochen des von der Schwefelsäure getrennten Erdöles mit einem wässerigen Tonkalkbrei beschreibt schon **Wilks in Polyt. Notizbl. 1850, Nr. 23.**

Zum Reinigen flüssiger Kohlenwasserstoffe bläst man in ein Gemenge von 2 l Rohöl und 70 g aktiver Kohle, die man durch Trockendestillation eines feinpulverigen Gemisches kohlenhaltiger Substanzen und Feinasche (Kalk- und Tongemenge) erhält, während 12 Minuten Luft ein, setzt weitere 70 g der Kohle zu, bläst abermals und zwar 38 Minuten lang Luft ein und kann dann das über den abgesetzten teerartigen Verunreinigungen stehende, farblose, völlig wasserfreie Öl durch einfache Filtration gewinnen. Es besitzt nur schwachen Geruch, brennt auch geruchlos in gleichbleibender Lichtstärke und enthält keine Schwefelverbindungen mehr, da der Lampenzylinder völlig klar bleibt. Da auch nur das äußerste Ende des Dochtes angekohlt ist, sind auch keine stickstoffhaltigen Verunreinigungen mehr vorhanden. **(D. R. P. 240 760.)** Nach dem Zusatzpatent vermischt man 100 Tl. rohes Leuchtpetroleum während 40 Minuten unter Luftrührung mit 3 Tl. 20proz. Natronlauge, läßt dann absitzen, wäscht das so vorgereinigte von den Verunreinigungen abgezogene Öl aus bzw. mischt es evtl. noch einmal unter Zusatz von 0,03 Tl. fein verteilter Asche oder geglühtem Ton und behandelt es dann weiter wie im Hauptpatent beschrieben mit 5 Tl. aktiver Kohle (pro 100 Tl.), während 30—40 Minuten unter Luftrührung. **(D. R. P. 255 536.)**

Zum Bleichen von Mineralölen behandelt man entweder das betreffende Öl oder die zur Entfärbung der mit Schwefelsäure behandelten Öle zu verwendende Knochenkohle mit Äthyl- oder Methylalkohol, trocknenden Ölen, Aldehyden oder anderen Sauerstoff bindenden Mitteln, wodurch erreicht wird, daß der besonders in der Kohle vorhandene Sauerstoff die Öle nicht oxydieren und dadurch grün färben kann. **(D. R. P. 75 656.)**

Die Reinigung des Erdöles mit Chlorkalk ist in **Dingl. Journ. 183, 165** beschrieben.

Wagner empfahl zur Reinigung des Erd- und Solaröls eine Lösung von Natronplumbat (d. h. eine Lösung von Bleioxyd in Ätznatron), vor allem, um die Öle von ihrem unangenehmen Geruche zu befreien. **(Jahr.-Ber. 1866, 676.)**

Zur Reinigung von Petroleum schüttelt man es nach **D. R. P. 107 239** mit einer Lösung von Kaliumplumbit (Natriumplumbit hat sich nicht bewährt). Man dekantiert und reinigt das Produkt bis zur vollständigen Entfärbung mit Ozon.

Über Reinigung des Erdöles, der verschiedenen durch Destillation von Steinkohle, Braunkohle, Torf usw. erhaltenen Öle und des Paraffins, mit Leim, Stärke, Milch oder Ton, siehe **D. Ind.-Ztg. 1869, Nr. 19.**

Zur Reinigung von Ölen wurde nach **D. R. P. 11 951** die mittels Mineralsäure aus Hochofenschlacke gewonnene, gut gewaschene und getrocknete Kieselsäure verwendet, mit der man die dunklen Mineral- oder Paraffinöle nach alkalischer und saurer Vorbehandlung bis zum Eintreten der hellen Färbung erhitzte. In der Schrift ist auch die Verwendung der reinen Kieselsäure als Filtermaterial erwähnt und hervorgehoben, daß dieses Bleich- und Entfärbungspulver einen völligen Ersatz für Knochenkohle bietet.

Zur Entfärbung von Erdöl und Paraffinen bedient man sich nach **Vossen, Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1361)** eines als Nebenprodukt der früheren Blutlaugensalzfabrikation erhaltenen Entfärbungspulvers das 30—40% Tierkohle neben großen Mengen Kieselsäure und etwas

Eisenoxyd enthält, oder man verwendet das sog. „amerikanische Entfärbungspulver" (Magnesiumhydrosilicat), das allerdings die entfärbende Kraft der Tierkohle nur zu 50% besitzt, dafür aber bedeutend billiger ist.

Zur Regenerierung der zur Reinigung von Erdöl und anderen Kohlenwasserstoffen dienenden Tonerde extrahiert man sie mit Benzol und erhält so den Ton wieder in völlig verwendbarer Form, was mittels Petroläther nicht gelingt. Die Form der Tonerde kommt insofern in Betracht, als man beim Schütteln des Petroleums gröbere Tonerde verwenden soll, während zum Filtrieren feinere Sorten bevorzugt werden. Die in der Tonerde zurückbleibenden Stoffe scheinen dieselben zu sein, die sich auch durch kalte oder warme Behandlung des Erdöles mit Schwefelsäure entfernen lassen. (**A. Guiselin** und **M. Haudricourt,** Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 308.**)

Die in Petroleumraffinerien abfallenden alkalischen Laugen enthalten noch große Mengen unverbrauchter Natronlauge, deren Wiederverwendung und wiederholte Benutzung zum Laugen neuer Erdölmengen Ersparnisse bis zu 60% an Ätznatron erbringt, besonders dann, wenn man aus den Laugen Naphthensäuren gewinnen will. Unter entsprechend gewählten Bedingungen erhält man so nicht nur eine durch Naphthensäuren völlig neutralisierte Lauge, sondern sogar Seifenlösungen, die noch größere Mengen freier Naphthensäuren gelöst enthalten und bei der Zersetzung durch Schwefelsäure viel mehr Naphthensäuren geben, als wenn die bfallaugen noch freies Ätznatron enthalten. (**J. Hausman, Petroleum 7, 13.**)

237. Naphthensäuren.

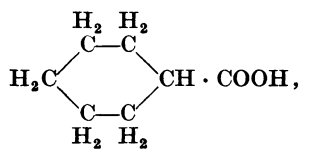
Budowski, J., Die Naphthensäuren. Berlin 1922. — Wischin, R. A., Die Naphthene und ihre Stellung zu anderen hydrierten Kohlenwasserstoffen. Braunschweig 1901.

Über Naphthensäuren, naphthensaures Natrium und deren Verwendung siehe **J. Davidsohn, in Zeitschr. f. angew. Chem. 27, I, 2** und **P. M. E. Schmitz in Kunststoffe 4, 50** und in **E. Schmitz, Veröff. d. Ind. Ges. Mühlh. 83, 373.**

Vgl. auch den ausführlichen Bericht über die Naphthensäuren der verschiedenen Erdöldestillate und ihre Viscosität von **E. Pyhälä, Chem. Rev. 21, 128** bzw. **Petroleum, 9, 1373.**

Über die Verwertung alkalischer Abfälle der Kerosin- und Ölreinigung in Rußland bis zum Ausbruch der Revolution, insbesondere die Herstellung geruchfreier Schmierseifen bzw. Naphthensäuren siehe **N. Hwild, Petroleum 16, 45 u. 76.**

Die alkalischen Abfallaugen der Erdölreinigung (namentlich des russischen Erdöles) stellen dünne Emulsionen der schwer löslichen Seifen von Naphthensäuren dar. Beim Zersetzen dieser Laugen mittels verdünnter Säuren oder auch auf anderen Wegen (siehe unten) erhält man die Säuren, deren einfachster Repräsentant die Hexanaphthencarbonsäure



ein Isomeres der Hexahydrobenzoesäure ist, als dunkle unangenehm riechende ölige Flüssigkeiten, die sich im Vakuum destillieren lassen. In dieser Form sind die Naphthensäuren hellgelbe Öle; die Salze zeigen salbenartige Beschaffenheit.

Nach einem Bericht in **Petroleum 1921, 1169** erhält man unter großer Laugen- und Schwefelsäureersparnis ein reineres von Öl-, Phenolen-, Harz- und Teerstoffen freies Naphthensäuregemisch, wenn man zum Vorlaugen der Mineralöle statt der Natronlauge von 15° Bé unter Vermeidung eines größeren Überschusses eine solche von 3° Bé verwendet.

Über die Abscheidung der Naphthenseifen durch Aussalzen und Eindicken der Erdölabfallaugen und ihre Verwendung in der Seifenfabrikation berichtet **R. Albrecht in Chem. Rev. 1911, 152** u. **189.** Die Schmierölabfallaugen lassen sich nur schwierig auf reine Naphthensäuren verarbeiten, die dann überdies ihres hohen Molekulargewichtes wegen nur begrenzten Absatz finden. Man verarbeitet die Laugen daher entweder direkt als Seifenfüllmittel oder auf Bohröle oder verfeuert sie nach der Neutralisation mit Säureharzen.

Zur Herstellung eines Ersatzmittels für Fettsäuren behandelt man die bei der alkalischen Wäsche besonders der russischen Erdölsorten erhaltenen übelriechenden Naphthensäuren unter Vermeidung der Spaltung in niedrig molekulare Fettsäuren mit oxydierenden Mitteln, worauf noch eine Reinigung durch Destillation vorgenommen werden kann. (**D. R. P. 179 564.**)

Auf die Verwendbarkeit der durch Ausäthern ihrer alkalischen Lösung von Kohlenwasserstoffen befreiten Naphthensäuren zur Gewinnung von schmierseifenartigen Natronseifen wies schon **A. Wischin in Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 507,** hin. Vgl. auch **A. P. Lidow in Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 1273.** Damals führten sich die Produkte nicht ein, weil sie den mit ihnen gewaschenen Wäschegegenständen auch im gereinigten Zustande einen schwer entfernbaren unangenehmen Geruch verleihen.

Zur Behebung des durchdringenden anhaftenden Geruches der sonst sehr verwendbaren mit Naphthensäuren erzeugten Seifen empfiehlt es sich, sie nicht rein, sondern im Gemenge mit

Kernseife und weiter unter Zusatz von 30% Harzseife und auf das Ganze bezogen 1—1,5 Tl. Fullererde zu bereiten. Solange es nicht gelingen wird, einfachere Wege zur Behebung des Übelstandes zu finden, wird das Hauptanwendungsgebiet der Naphthensäuren, die man in der Menge von 0,02% bzw. 0,1% aus Erdöldestillat bzw. Gasöl gewinnt, die Herstellung von Bohrölen bleiben. **(E. A. Kolbe, Seifens.-Ztg. 1917, 377.)**

Nähere Angaben über diese sog. Mineralseife, die in Rußland aus Naphthensäuren mit Fettsäuren hergestellt wird, finden sich in **Seifens.-Ztg. 1907, 817.**

Die Schwermetallsalze der Naphthensäure, besonders die Kupfer- und Zinnsalze wirken holzkonservierend, während ihre Phenol- und Thymolabkömmlinge sich für Zwecke der Desinfektion und Medizin eignen. **(Charitschkoff, Chem.-Ztg. 1911, 731.)**

Zur Reinigung der russischen Kerosindestillate mit einem Gehalt an Naphthensäuren zwischen 0,2 und 0,9%, verwendet man im allgemeinen 0,4% konzentrierte Schwefelsäure von 94% Monohydratgehalt. Die Schwefelsäure wirkt nicht nur auf die basischen, sondern auch auf die Asphaltstoffe, die oxydiert oder sulfoniert werden und weiter absorbiert sie unter Bildung von Sulfosäuren die aromatischen Kohlenwasserstoffe und etwa 30% der Naphthensäure. Diese Sulfonaphthensäuren gewinnt man auch aus technisch reinen Naphthensäuren mit überschüssiger Schwefelsäure. Sie enthalten dann 3,64% Schwefel und werden immer unangenehmer im Geruch, je höher der Schwefelgehalt steigt. Darum empfiehlt es sich vor der Raffination der Kerosindestillate mittels Schwefelsäure die Naphthensäuren vorher mit Lauge zu entfernen. **(E. Pyhälä, Petroleum 9, 1506.)**

Zur Erleichterung der Alkaliwäsche von mit starker Säure behandelten Mineralölen setzt man ihnen vor, während oder nach der Alkalizugabe zur Lösung der Sulfosäuren des Öles genügende Mengen sulfonierten Ricinusöles zu. **(E. P. 153 857/1920.)**

Zur Reindarstellung der zur Herstellung wasserlöslicher Öle und Fette als Seifenzusatz, Webstuhlöl-, Türkischrotöl-Ersatz usw. dienenden Naphthensäuren läßt man die Abfallauge in länger währender Zeit völlig absetzen und scheidet dann die Naphthensäuren durch gelinde Abkühlung ab. Durch Ansäuern oder durch Aussalzen erhält man weniger reine Produkte, jene aus Spindelöl sind meist direkt, die Naphthensäuren aus schweren Ölen nur unter Zusatz von Alkohol und Laugen im Wasser löslich. **(K. Fuchs, Petroleum 1917, 969.)**

Zur Gewinnung technisch reiner Naphthensäuren mischt man die Mineralölabfallprodukte mit Anilin oder o-Toluidin, die nur die Naphthensäuren in einem Reinheitsgrad von 98—99% aufnehmen, zieht nach genügender Einwirkung die unterste Schicht der abgesetzten Masse ab und destilliert sie, so daß das Lösungsmittel übergeht, und die evtl. durch Wiederholung der Operation zu reinigenden Naphthensäuren in der Blase zurückbleiben. **(D. R. P. 302 210.)**

Zur Umwandlung flüssiger Naphthensäuren in feste Produkte chloriert man die Säuren, entzieht ihnen Chlorwasserstoff und hydriert das Produkt schließlich bei Gegenwart eines Katalysators. **(D. R. P. 360 329.)**

Zur Desodorierung von Naphthensäuren evtl. in Mischung mit Fettsäuren behandelt man sie mit geringen Mengen salpeteriger oder unterhalogeniger Säure oder mit Halogen, die man den Naphthensäuren mittels eines mit den Stoffen beladenen Luftstromes zuführt. **(D. R. P. 305 771.)**

Nach **D. R. P. 341 654** behandelt man naphthensaure Salze zu ihrer Reinigung mit überhitztem Wasserdampf.

238. Erdöl-Lösungsextraktion.

Zur Reinigung von Petroleum oder Braunkohlenteeröl mischt man 100 kg der über 300° siedenden Kohlenwasserstoffe mit 5 kg 80proz. Essigsäure, wäscht das Öl nach $^1/_2$ Stunde mit Wasser neutral und schüttelt es zur Entfernung der letzten Säurereste mit 10% Natronlauge vom spez. Gewicht 1,4 durch. Die Essigsäure soll in dieser Konzentration die harzigen Körper aufnehmen. **(D. R. P. 30 787.)**

Zur Reinigung versetzt man das rohe Erdöl nach **D. R. P. 106 516** mit Terpentinöl ($^1/_2$—1 l für 10 hl) oder ähnlichen ätherischen Ölen, die die Eigenschaft haben, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen und an andere Stoffe wieder abzugeben. Leitet man nun in das Gemenge Luft ein, so werden die Verunreinigungen des Petroleums verharzt, und man kann die gebildeten Harze durch Ausschütteln mit Natronlauge oder konzentrierter Schwefelsäure entfernen.

Um Erdöl zu entscheinen und ein nichtfluoreszierendes Produkt zu erhalten, das allein oder im Gemisch mit Schwerbenzin als Terpentinölersatz in der Lackfabrikation dienen kann, setzt man dem Leuchterdöl 1—2% oxydiertes Terpentinöl hinzu, das aus einem terpenfreien Gemisch sauerstoffhaltiger Hydratationsprodukte bestimmter Terpene besteht (z. B. Terpineol) und die Eigenschaft besitzt mit den den Schein des Erdöles erzeugenden Stoffen unlösliche harzige Niederschläge zu geben, von denen man nach dem Absetzen das reine veränderte Erdöl abziehen kann. **(D. R. P. 297 614.)**

Zur Abscheidung der in Mineralölen und ihren Rückständen enthaltenen asphalt- und harzartigen Stoffe bedient man sich nach **D. R. P. 178 616** eines Gemenges von Benzin und Amylalkohol.

Um nach der in **D. R. P. 124 980** beschriebenen Methode aus Mineralölen oder deren Rückständen die harz- und asphaltartigen Körper abzuscheiden, soll man nur die zur Ausscheidung des Asphaltes und noch nicht zu seinem Absetzen erforderlichen Mengen des Amylalkoholes

oder ähnlicher Lösungsmittel zufügen und die Trennung des Asphaltes von der Öllösung lediglich durch Centrifugieren bewirken. Man erzielt so ebenfalls völlige Trennung und verbraucht nur 30% des sonst benötigten Lösungsmittels. **(D. R. P. 176 468.)**

Zur Raffination von Erdöldestillaten mischt man das mit Schwefelsäure gereinigte und auf 50° erwärmte Öl zur Entfernung der Sulfosäuren, deren wässerige Lösungen unliebsame Emulsionsbildung hervorruft mit 0,2—0,3% Alkohol und gewinnt so nach dem Waschen des Öles z. B. aus dem Solaröl von Baku 7% Sulfosäuren, die in alkalischer, neutraler und auch saurer Lösung sogar bei Anwendung von hartem Wasser gut reinigende und emulgierende Eigenschaften besitzen und den Fettsäuren demnach überlegen sind. **(Z. Budrewicz, Zentr.-Bl. 1920, IV, 448.)**

Zur Herstellung von in Benzin löslichen Erdölfraktionen scheidet man aus dem Mineralöl durch gelindes Cracken die Hauptmenge der abzudestillierenden Schmierölkohlenwasserstoffe ab und erhält so einerseits das Schmieröldestillat und andererseits asphaltreiche, goudronartig zähe oder feste Destillationsrückstände vom spez. Gewicht über 0,97. Letztere behandelt man nun mit Benzin oder anderen Erdöldestillaten vom spez. Gewicht unter 0,70 in der Menge von etwa 6 : 1, trennt die Lösung vom Rückstand, der mit dem geeigneten Schmieröldestillat gemischt wird und erhält aus der Benzinlösung nach Vertreibung des Lösungsmittels ein hellbraunes, für Schmierzwecke sehr geeignetes Öl. Das Verfahren hat den Vorteil, daß Säuren vermieden werden und daß keine Materialverluste eintreten. **(D. R. P. 185 690.)**

Zur Verarbeitung von Mineralölen extrahiert man das Rohmaterial nach **D. R. P. 166 452** mit Aceton oder seinen Homologen, wobei die teer- und asphaltartigen Bestandteile ungelöst bleiben, filtriert und destilliert aus dem Filtrate das Lösungsmittel ab. Das Verfahren eignet sich zur Verarbeitung von rohen Mineralölen oder von Schwerölen, die wenig leichte Bestandteile enthalten, oder die vorher abdestilliert werden. Besonders paraffinfreie Öle lassen sich so leicht verarbeiten.

Zur Reinigung von Mineralöldestillaten entzieht man ihnen die schweren Ölanteile durch Aceton, destilliert das Lösungsmittel behufs Wiederverwendung ab und erhält Rückstände, die sich als Zusatz zu Maschinenschmierfetten und Wagenschmieren eignen. **(D. R. P. 232 794.)**

Nach **D. R. P. 263 352** schüttelt man die rohen Mineralöle zur Entfernung der schwereren Ölanteile statt mit Aceton **(D. R. P. 232 794)** mit Ricinusöl oder Traubenkernöl, wiederholt das Verfahren, nachdem man nach einigen Tagen die untere dunkelgefärbte Schicht abgelassen hat und erhält so ein, besonders zur Schmierung von Turbinen und zur Füllung von Transformatoren geeignetes Schmiermaterial. Aus den Ricinusölauszügen kann man ein Lagerkühlöl, Seife oder konsistente Maschinenfette bereiten, oder man kann das Ricinusöl durch Ausziehen mit Alkohol wiedergewinnen. Das Ricinusöl und Traubenkernöl mischt sich mit den in Aceton übergehenden schweren Anteilen leichter als mit den in Aceton ungelöst bleibenden Stoffen. Überdies hat das pflanzliche Öl dem Aceton gegenüber den Vorteil der Unentzündbarkeit, des größeren Lösungsvermögens, der Vermeidung von Verlusten durch Verdunstung, ferner der allgemeinen Verwendbarkeit auch für dünnflüssige Mineralöle und kann als untere Schicht der Auszüge ohne jede Abscheidung des Lösungsmittels direkt als Schmiermittel oder zur Seifenfabrikation verwendet werden.

Auch flüssiges Schwefeldioxyd löst die den charakteristischen Geruch oder das schlechte Brennen mancher Leuchtöle bewirkenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe auf und läßt die gesättigten wertvollen Bestandteile unverändert.

Die so mittels flüssiger schwefliger Säure gewonnenen Öle besitzen ein wesentlich geringeres spezifisches Gewicht als die mittels Schwefelsäure erhaltenen Raffinationsprodukte. Die Extrakte lassen sich besonders als Terpentinölersatzmittel verwenden, zu welchem Zwecke heute nur die durch einen hohen Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen ausgezeichneten Öle von Borneo und Texas dienen konnten. Das völlig ausgearbeitete Verfahren wird für rumänische, galizische und indische, aber auch für alle gecrackten Öle Bedeutung erlangen, um so mehr als diese Methode der Erdölraffinierung gegenüber jener mittels Alkohols den Vorteil hat, billig zu sein, da die Alkoholrückgewinnung zugleich mit dem Raffinationsprozeß im Kreislauf vollzogen werden kann. **(L. Edeleanu, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 376.)** Vgl. **C. Engler** und **L. Ubbelohde, Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 171.**

Zur Reinigung von Erdöl und seiner Destillate behandelt man es unter der kritischen Temperatur mit so viel flüssiger schwefliger Säure, daß Schichtenbildung eintritt und trennt die untere Schicht der Lösung der schweren Kohlenwaserstoffe in dem Schwefeldioxyd von den oben schwimmenden, unangegriffenen leichten Kohlenwasserstoffen ab. Die Trennung, die auf einem rein mechanischen Lösungsvorgange, ohne chemische Veränderung der Bestandteile erfolgt, ist bei Anwendung genügender Schwefeldioxydmengen eine vollständige. **(D. R. P. 216 459.)**

Vgl.: Verfahren zur kontinuierlichen Behandlung von Kohlenwasserstoffen mit flüssiger schwefliger Säure nach dem Gegenstromprinzip in besonderer Vorrichtung. **(D. R. P. 297 181.)**

Über die Löslichkeit von Paraffinkohlenwasserstoffen, Benzolen, Naphthenen und Olefinen in flüssiger schwefliger Säure siehe auch das Referat in **Zentr.-Bl. 1919, II, 446.**

239. Erdölentschwefelung.

Zur Entfernung der übelriechenden Schwefelverbindungen aus Braunkohlemineralölen destillierte man diese langsam in einem Strom von Schwefeldioxydgas, das an Ort und Stelle durch

Erhitzen der Raffineriesäurerückstände mit Koks erhalten wurde. Schließlich leitete man nach Abstellung des Schwefelsäurezustromes rasch überhitzten Wasserdampf durch den Kesselinhalt. **(D. R. P. 36 765.)**

Zum Entschwefeln und Desodorieren von Erdöl leitet man den Dampf in einer besonderen Anlage, deren Ausführung in der Schrift beschrieben ist, über heißes Eisen oder Kupfer, die den Schwefel binden und dadurch den knoblauchartigen Geruch des Erdöles zerstören. **(D. R. P. 45 958.)**

Hager schlug schon vor, dem Erdöl den Schwefel mit Schwermetallen zu entziehen, allerdings verwendete er Quecksilber, mit dem er das Erdöl schüttelte. **(D. Led.-Ztg. 1867, Nr. 11.)**

Von größter Bedeutung für die Erdölindustrie wurde das Verfahren von **H. Frasch,** der erstmalig Metalloxyde zur Entschwefelung des Erdöles verwendete. Die dabei entstehenden Metallsulfide können dann durch Rösten immer wieder regeneriert werden. Man verwendet (innerhalb recht enger Grenzen) im allgemeinen ein Gemisch von 75 Tl. Kupferoxyd, 10 Tl. Bleioxyd und 15 Tl. Eisenoxyd und destilliert die Öle aus einer Retorte, in der dieses Metalloxydgemenge enthalten ist. Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens bringt **G. Lunge** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 69.**

Zur primären Reinigung leitet man die Destillationskondensate des Erdöles durch mit Alkali-, Erdalkali- oder Schwermetallchloriden oder -sulfaten gefüllte eiserne Röhren. Die braun werdenden Salze werden dann durch Auslaugen und Umkrystallisieren regeneriert. **(D. R. P. 80 908.)**

Zur Reinigung und Entschwefelung von Mineralölen behandelt man z. B. das Erdöl nach Entfernung der unter 150° siedenden Anteile unter Rückflußkühlung mit 0,8% Aluminiumchlorid, läßt nach Beendigung der Entwicklung von Salzsäure und Schwefelwasserstoffgas erkalten, wäscht das von dem Harz abgehobene Öl mit natronlaugehaltigem Wasser und destilliert es unter Zusatz von etwas Kalk. Andere Öle werden ebenso, und zwar unter Umständen fraktioniert mit Aluminiumchlorid behandelt, dergestalt, daß man mit der Zufügung von weiterem Metallchlorid aufhört, sobald die zur Entschwefelung nötige Menge des Salzes beigegeben ist. Diese Mengen schwanken zwischen 0,5 und 5%. **(D. R. P. 83 494.)** Nach Untersuchungen von **W. Heinrici** sind die Angaben dieses Patentes jedoch unzutreffend, und es vermag in dieser Form nicht das zu leisten, was es verspricht. Bedeutungsvoll ist das Verfahren deshalb, weil es die Grundlage für die in neuerer Zeit wieder aufgenommenen Erdöl-Aluminiumchloridprozesse **[241]** bildet. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 8.)**

Zum Reinigen und Entschwefeln von Mineralölen erhitzt man sie nach **D. R. P. 159 262** aufeinanderfolgend mit verdünnter Schwefelsäure, Alkalilauge und Aluminiumchlorid unter Druck.

Zur Entschwefelung des Rohöles leitet man seine Dämpfe zuerst zur Zerlegung der Schwefelverbindungen über Tonerdehydrat oder Magnesit und dann über ebenfalls glühende, den freigewordenen Schwefel absorbierende Stoffe. **(A. P. 1 404 293—294.)**

Ist das Petroleum schwefelhaltig, so setzt man ihm nach **D. R. P. 108 364** auf 500 Tl. 1 Tl. Terpentinöl zu (oder statt des letzteren für 100 hl des Destillates $2^3/_4$ kg Kolophonium) und erhitzt sodann bis zum Sieden, läßt erkalten und behandelt mit einer geringen Menge konzentrierter Schwefelsäure; die Säure wird dann durch Waschen beseitigt, man entfernt den Terpentin- bzw. Kolophoniumüberschuß. Schließlich läßt man das Wasser ab und neutralisiert mit einer geringen Menge von Ätznatronlösung den etwa verbliebenen Säurerest. Es soll sich auf diese Weise der größte Teil des Schwefels entfernen lassen dadurch, daß die zugesetzten Terpene mit dem Schwefel Verbindungen eingehen. Seit man jedoch die Petroleumdämpfe über fein verteiltes Kupfer oder Metalloxyde leitet, das den Schwefel bindet, ist diese teuere Methode überflüssig geworden.

Die Reinigung sulfonierter künstlicher wie natürlicher Schwefelverbindungen der Mineralöle nach dialytischer Entfernung der anorganischen Salze durch Behandlung der dialysierten Lösung mit Reduktionsmitteln ist in **D. R. P. 141 185** beschrieben.

Zur Entschweflung des rohen Erdöles verwendet man eine beim Erwärmen Sauerstoff abgebende Manganverbindung, die in der Weise erhalten wird, daß man in eine Alkalilösung oder eine wässerige Erdalkalisuspension Acetylengas einleitet und allmählich bei Vermeidung eines Überschusses langsam eine wässerige Permanganatlösung einfließen läßt. Die ausgefallene Manganverbindung wird filtriert. **(D. R. P. 152 018.)**

Zur Entschwefelung des Erdöles destilliert man das Rohprodukt mit 1% metallischem Natrium ab und gewinnt so bei Temperaturen bis 150° Rohbenzin, von 150—300° Leuchtöl und über 300° Paraffinöl. **(D. R. P. 160 717.)**

Nach **A. P. 378 246** destilliert man Erdöl, um es zu entschwefeln mit Bleioxyd und behandelt nachträglich mit Schwefelsäure.

Oder man kocht 360 l des Rohmaterials nach **D. R. P. 48 145** mit je 1 kg Kupfervitriol, Ätznatron und Kochsalz, gelöst in 18 l Wasser $^1/_2$ Stunde lang. Durch Verrühren des so behandelten Produktes mit Wasser und Schwefelblumen werden die letzten Spuren von Kupfer, Natron und Kochsalz entfernt, worauf man das Öl mit Schwefelsäure und Ätznatron behandelt und evtl. nochmal destilliert.

Zur Abtrennung des Schwefels aus schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffen und deren Reinigung leitet man die Dämpfe des Materials (z. B. Limaöl) über in einer heißen Retorte befindliche kleine Calciumcarbidstücke, wobei Schwefel an Calcium gebunden wird und an seine Stelle Kohlenstoff des Carbids eintritt. **(D. R. P. 187 650.)**

Zur Entschwefelung von Mineralölen oder Bitumen erhitzt man z. B. 10 kg Erdöl mit 100 g Kalk im druckfesten Gefäß etwa 30 Minuten auf 300° und preßt während dieser Zeit unter dem Druck von 50 Atm. Wasserstoff ein. Das erhaltene Produkt ist völlig schwefelfrei und auch im Apparat sind keine schwefelhaltigen Gase enthalten. **(D. R. P. 290 563.)**

Zur Entschwefelung der Mineralöle kann man sie auch bei Gegenwart eines Katalysators mit wasserfreiem Ammoniak behandeln, so daß eine vom Öl leicht scheidbare Ammoniakschwefelverbindung entsteht. **(A. P. 1 423 710—712.)**

240. Petroleum desodorieren, Leuchtkraft erhöhen, denaturieren, Flammpunkt herabsetzen.

Der anhaftende schlechte Geruch der Erdöle und Kohlenwasserstoffe kann durch die verschiedensten Stoffe bedingt sein, so daß man, ehe man sich für ein Reinigungsverfahren entschließt, zuerst durch eine Analyse die Art der riechenden Verunreinigungen, die man entfernen will, ermitteln muß, da keines der zahlreichen Verfahren für alle Fälle brauchbar ist.

Über das **Green**sche Verfahren der Desodorierung von Petroleum durch mechanisches Rühren des Erdöles in einem luftverdünnten Raum siehe **Dingl. Journ. 180, 144.** Nach diesem Verfahren, das seinerzeit gut beurteilt wurde, gelingt es nicht nur das Petroleum völlig von jedem üblen Geruch zu befreien, sondern es zeigt sich, daß das so behandelte Öl auch sehr schwer entzündlich ist und vollständig den Charakter eines dickflüssigen Öles von Art des Olivenöles erhält.

Nach **W. Medlen, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 1875, 278,** soll ein Gemenge von gleichen Teilen Kochsalz, Kalisalpeter und Ätznatron geeignet sein, Petroleum zu desodorieren.

Zur Beseitigung des Petroleumgeruches schüttelt man das Petroleum oder seine Destillationsprodukte nach **D. R. P. 141 298** mit Terpentin-, Fenchel-, Kümmel-, Fichtennadelöl u. dgl. bei Gegenwart einer Alkalilauge. Man kann so z. B. durch Schütteln von Benzin, Terpentinöl und Alkali in kurzer Zeit den Benzingeruch völlig entfernen, und erhält ein angenehm, schwach nach Terpentin riechendes Erdöldestillat. Eine ähnliche, jedoch schwächere Wirkung wird erzielt, wenn man das Terpentinöl zuerst allein mit Alkalilauge behandelt, und dieses Produkt dann erst dem Erdöldestillat zusetzt.

Zur Desodorierung der Destillate des Rohpetroleums versetzt man 1000 kg des rohen Erdöles nach **D. R. P. 178 771** mit 30 kg Schwefel und destilliert die bei 150° siedenden Öle ab. Zugleich kann während der Destillation Natronlauge oder Schwefelsäure beigegeben werden.

Nach **D. R. P. 247 689** lassen sich Spiritus und Petroleum vollkommen von jedem übelriechenden und verunreinigenden Bestandteil befreien, wenn man sie etwa 24 Stunden mit einer Kohle behandelt, die man als Rückstand der trockenen Destillation eines Gemenges von Brikettstaub und mineralischen Stoffen (Ton, Schlämmkreide, Asche, gelöschtem Kalk usw.) erhält. Die so gereinigten Leucht- und Brennmaterialien brennen mit reiner, weißer Flamme, die auch beim Auslöschen nicht rußt.

Nach **F. P. 373 072** behandelt man Erdöl zur Entfernung der Verunreinigungen und zur Beseitigung des Geruches mit Alkohol.

Ein Apparat zur Entfernung der übelriechenden Bestandteile aus Erdöl und zur Reinigung von Benzin mit Spiritus ist ferner in **D. R. P. 202 776** beschrieben.

Nach einem anderen Verfahren, das in **Techn. Rundsch. 1905, 29,** erwähnt ist, verrührt man 100 kg Petroleum, um es geruchlos zu machen, mit 20 l Wasser, 1,5 kg Bleiglätte und 9 kg Pottasche oder Ätzkali.

Zur Reinigung und Desodorierung von Erdöl, Schieferölen und ähnlichen riechenden Lösungen leitet man den Dampf der Flüssigkeit im Gemenge mit Wasserstoff zwischen 100° und 350° über fein verteiltes Nickel. **(Angew. Chem. 21, 704.)**

Um Öle geruchlos zu machen werden sie nach **E. P. 21 153/1909** mit Naphthalin und Schwefelsäure behandelt, und zwar wendet man zweckmäßig zur Reinigung von Brennöl aus Schiefer zuerst Schwefelsäure an, wäscht dann das so behandelte Öl mit Seifenlösung, behandelt nochmals mit Schwefelsäure und schließlich mit einer Lösung von Naphthalin in Leichtöl. Ein Mineralöl hingegen, wie Naphtha oder dgl., das als Lösungsmittel verwendet werden soll, behandelt man zuerst mit Naphthalin, dann mit Schwefelsäure und schließlich mit Seifenlösung, der man etwas Bergamotteöl zugegeben hat.

Um Petroleum vom Geruch zu befreien oder besser um den Geruch zu übertönen, wird in **D. R. P. 78 648** empfohlen 1% Amylacetat zuzufügen.

Die Entfernung des Petroleumgeruches von Wänden und Fußböden oder aus Räumen oder Kellern, in denen lange Zeit Petroleum lagerte mit Hilfe von Mergel bzw. Chlorkalk ist in **Techn. Rundsch. 1909, 149** beschrieben.

Zur Entfernung des Petroleumgeruches z. B. aus Küchenmöbeln oder Eisschränken wird in **Techn. Rundsch. 1906, 456** empfohlen, das Innere des Schrankes wiederholt mit Sand, Seife und bestraffiniertem Leichtbenzin oder besser noch mit einem Brei von grünem Senfmehl und Wasser auszuwaschen.

Zum Parfümieren von Mineralölen, besonders von Erdöl, setzt man ihnen neben dem Riechstoff als Fixierungsmittel Stearinsäure zu. **(D. R. P. 205 883.)**

Um Petroleum in Spiritus löslich zu machen, setzt man dem Spiritus nach **D. R. P. 101 414** 8—10% Benzol und etwa 4% Naphthalin zu und erreicht so, daß man annähernd doppelt

soviel Petroleum in Spiritus lösen kann wie ohne diese Beimengungen. Das im Handel befindliche „Lucin" dürfte auf diese Weise hergestellt sein.

Die meisten zur Erhöhung der Leuchtkraft des Erdöles empfohlenen Mittel sind wirkungslos, und nur die sorgfältige Raffination des Erdöles liefert ein leuchtkräftiges Material. Eine gewisse Wirkung ist allerdings dem Naphthalin (**E. P. 9162/1885**) und dem Campher zuzusprechen, da sie mit weißer Flamme verbrennend, den gelben Ton der Erdölflamme überstrahlen. Andere Mittel sind dagegen bedenklich, wie z. B. der Zusatz von Rüböl mit 1% Soda oder von 4 Tl. weißem Paraffin oder von 2 Tl. Cetyläther, andere sogar direkt gefährlich, wie z. B. eine Lösung von gelbem Phosphor in Schwefelkohlenstoff. (**P. Schwarz, Seifens.-Ztg. 1907, 549 u. 569.**)

Zur Erhöhung der Leuchtkraft von Petroleum sollen sich nach **D. R. P. 82 568** Patronen eignen, die Salze, Campher u. dgl. enthalten und deren petroleumundurchlässige Hülle erst vor dem Einbringen der Patrone in das Petroleumgefäß durchlocht wird.

Zur Erhöhung der Leuchtkraft von Petroleum verwendet man nach **D. R. P. 86 689** ein Gemenge von 2 Tl. hartem, weißem Paraffin und 1 Tl. festem Walrat. Angeblich sollen 0,3 g der geschmolzenen Mischung für eine Lampe von 500 ccm Fassung reichen, und die Wirkung soll 4 Tage andauern, wenn man stets frisches Petroleum aufgießt.

Zur Erhöhung der Leuchtkraft von Brennölen mischt man nach **D. R. P. 108 781** 59 Tl. doppelt gereinigtes Rüböl mit 40 Tl. bestem Petroleum oder 99 Tl. Petroleum allein ohne Rüböl mit 1 Tl. calcinierter Soda und läßt die Mischung 2—3 Wochen an einem mäßig warmen Orte stehen; dann wird filtriert und das Filtrat mit einer Lösung von 0,01 Tl. gelbem Phosphor in Schwefelkohlenstoff versetzt.

Um zu verhindern, daß Petroleum, wie es in der Steindruckerei zum Waschen der Maschinen verwendet wird, in unlauterer Weise auch zu Beleuchtungszwecken verwandt wird, setzt man ihm nach **A. Hempel, Techn. Rundsch. 1906, 390** etwa 2% geschmolzenes Paraffin oder Wollfett zu, Stoffe, die den Maschinen nicht schaden und doch das Brennen in den Lampen verhindern. Zu demselben Zweck kann man auch, um ein Verschmieren der Dochte zu vermeiden, irgendeine organische Substanz, z. B. Pyridin, zusetzen, die beim Verbrennen einen unangenehmen Geruch entwickelt. Besser ist es jedoch, dem Brennöl nach **Techn. Rundsch. 1910, 243,** Tetrachlorkohlenstoff zuzusetzen, das die Verwendbarkeit des Petroleums als Putzmittel nicht einschränkt, wohl aber seine Verwendung zu Brennzwecken verhindert. Mit demselben Erfolg kann man auch eine Seifenlösung verwenden, mit der man das Petroleum emulgiert.

Zur Denaturierung von Erd-Leuchtöl genügen 1—2% schwere Erdöle, Masut oder anderer bituminöser Stoffe. Die Leuchtkraft solchen Erdöles sinkt nach etwa einer Stunde um 60—80%, so daß es in Lampen unverwendbar ist und ohne besondere Maßnahmen gegen Diebstahl seinem Verwendungszweck als Lokomotivenbrennstoff zugeführt werden kann. (**Seife, 1917, Nr. 34.**)

Naphtha von 55° Bé und dem Flammpunkt 8° soll zur Vermeidung von Feuersgefahr mit 30% Tetrachlorkohlenstoff vermischt werden, während 63grädige Naphtha mit 45%, 70grädige mit 50 bzw. 60% und 66grädige mit 60 bzw. 70% Tetrachlorkohlenstoff vermischt werden soll, um die Explosions- bzw. Feuersgefahr auszuschalten. (**E. A. Barrier, J. Ind. Eng. Chem. 1909, 16.**)

Erdölumwandlungsprodukte, -derivate. — Treibmittel.

241. Erdölcrackung (Benzingewinnung) mit Katalysatoren.

Die verschiedenen erfolgreichen Vrrfahren zur Erzeugung von Benzin aus schweren Kohlenwasserstoffen durch Druckdestillation oder Hydrierung bespricht **R. v. Walther in Zeitschr. f. angew. Chem. 1921, 329.**

Eine Anlage zur Gewinnung niedrig siedender Kohlenwasserstoffe aus Erdöl ist in **A. P. 1 403 145** beschrieben.

Eine Anlage zum Cracken von Ölen ist in **A. P. 1 429 622/623** beschrieben.

Über pyrogene Zersetzung von Erdölen zur Gewinnung von Benzin und aromatischen Kohlenwasserstoffen (aliphatische bei 500° aromatische bei 600—800°, Kohle und Gas bei 800—900°) siehe die ausführliche Sammelarbeit über die bekannten Verfahren von **A. P. Lidoff in Petroleum 1917, 413.** Vgl.: Die Gewinnung von Benzin und Benzol aus Erdöl. (**Seifenfabr. 35, 540.**)

Über die Herstellung von Gasolin aus schweren Kohlenwasserstoffen, namentlich das Cracken der Erdölkohlenwasserstoffe siehe **R. T. Brooks** u. a. in **J. Ind. Eng. Chem. 7, 180.**

Nähere Angaben über die Ausbeuten an Gasolin, Benzol, Xylol usw. beim Cracken von Erdöl mit Naphthen- oder Paraffinbasen bringen **G. Egloff** und Mitarbeiter in **J. Soc. Chem. Ind. 1916, 1098** u. **1146** bzw. in **Metallurg. Chem. Eng. 1916, 523.**

Zur Überführung schwerer Erdölkohlenwasserstoffe in leichte auf chemischem Wege kann man entweder mit Hilfe von Kontaktsubstanzen Wasserstoff an die Doppelbindungen der schweren Kohlenwasserstoffe anlagern oder das rohe Erdöl nach Abtreibung der Feuchtigkeit,

des Gasolins und Kerosens während 24—48 Stunden bei 277—300° mit Aluminiumchlorid behandeln, das sich ähnlich wie mit Kochsalz mit hochsiedenden komplexen Kohlenwasserstoffen zu Doppelverbindungen vereinigt, die bei hoher Temperatur unbeständig sind und sich in niedriger siedende spalten, während das Aluminiumchlorid zurückgebildet und weiterverwendet werden kann. Man kann auch schließlich aus den schweren Kohlenwasserstoffen unter gleichzeitiger Gewinnung noch schwererer die leicht siedenden Öle abspalten. Besonders auf dem letzteren Wege hat man jetzt schon große technische Erfolge erzielt und gewaltige Benzinmengen werden nach diesem Druckdestillationsverfahren in Amerika gewonnen. Den als Nebenprodukt auftretenden Asphaltölen eröffnet sich in der Dachpappenfabrikation und Imprägnierungsindustrie ein weites Gebiet. (**A. Sommer, Petroleum 11, 151.**)

Zur Herstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe leitet man Erdöl oder seine Fraktionen in Dampfform durch mit Kontaktsubstanzen (Eisen-, Blei-, Ceroxyd, Mangansuperoxyd oder Eisensulfat) gefüllte heiße Röhren, wobei die gleichzeitig eingeblasene Luft ihren Sauerstoff an die Erdölprodukte abgibt, so daß sich die Verwendung von überhitztem Wasserdampf erübrigt. (**D. R. P. 227 178.**)

Zur Herstellung von Treibmitteln zu Explosionsmotoren leitet man hochsiedende Erdölkohlenwasserstoffe zusammen mit Wasser unter Luftabschluß über hocherhitzte Eisenspäne und erhält so in höherer Ausbeute als nach den ähnlichen Verfahren leicht flüchtige, niedrig siedende Produkte, neben Koks und geringen Mengen permanenter Gase. (**D. R. P. 226 135.**)

Vgl. das Verfahren zum Cracken schwerer Kohlenwasserstoffe in durch Bunzenbrenner erhitzten gekrümmten Kupferröhren nach **E. P. 9418/1915.**

Zur Herstellung von Gasolin spritzt man hochsiedende Öle gegen hocherhitzte Platten, die einen Überzug von katalytischem Material erhalten, mit Wasserstoffgas als Zerstäubungsmittel und erhält bei geeigneter Temperatur der Platte durch Crackung des hochsiedenden Erdöles die leichtsiedenden Produkte. (**A. P. 1 192 653.**)

Zur Überführung schwerer Kohlenwasserstoffe in leichtere bewirkt man den evtl. unter Druck auszuführenden Crackprozeß bei Gegenwart von kompaktem, stangenförmigem Nickel, das man in die die Öl-Dampfmischung leitenden Röhren einlegt. (**D. R. P. 326 282.**)

Zur Entharzung der Erdölcrackdestillate erhitzt man sie mit Schwermetallchloriden als kondensierend wirkende Katalysatoren und führt so die Harze in hochsiedende Produkte über, die durch einen Destillationsprozeß abgetrennt werden können. (**D. R. P. 290 946.**)

Die Behandlung von Mineralölen zwecks Gewinnung neuer Mineralölderivate ist in **A. P. 1 425 882/885** näher beschrieben.

Nach **A. P. 1 423 709** unterstützt man die Wirkung des Crackprozesses dadurch, daß man den verdampften Kohlenwasserstoffen Quecksilberdampf als katalytisches Agens zuführt.

Nach **D. R. P. 333 168** destilliert man zur Gewinnung von Leichtkohlenwasserstoffen, die mit schwefliger Säure gereinigten Erdöl- oder Braunkohlenteerdestillate mit Aluminiumchlorid.

Zur Gewinnung größerer Ausbeuten an niedrig siedenden Destillaten aus Erdöl unter gleichzeitiger Verbesserung der Beschaffenheit der Rückstände entwässert man benzinfreies, asphalthaltiges Texasrohöl mit einem Flammpunkt von 14° zuerst bei 177° und gewinnt so 3,57% übergehendes Leuchtöl. Unter Beibehaltung der Temperatur setzt man nun 5% des Ölgewichtes Aluminiumchlorid bei und gewinnt so in 48 Stunden 48,81% des ursprünglichen Rohöles wasserhelles, rein riechendes Destillat, das aus 24,9% Benzin, 12,15% Solventöl und 12,26% Leuchtöl besteht. Der Rückstand, etwa 33% des Rohöles, bildet einen körnigen Schlamm, der zur Abscheidung des Aluminiumchlorids mit rauchender Schwefelsäure behandelt wird, wobei man ein reinriechendes, asphaltfreies, glänzend rotes Öl erhält, das auf helle Schmieröle und Zylinderöle verarbeitet wird. In Summe erhält man aus 1000 Tl. Rohöl 35,7 Tl. Leuchtöl bei der ersten Destillation, außerdem 244 Tl. Benzin, 121,5 Tl. Solventöl, 122,6 Tl. Leuchtöl, 155 Tl. Solaröl, 62 Tl. helles Schmieröl und 93 Tl. Zylinderöl, während 166,2 Tl. als Gas, Koks und durch die Säurebehandlung verloren gehen. (**A. P. 1 127 465.**)

Zur Umwandlung höher siedender Mineralöle in niedriger siedende Produkte erhitzt man das Rohöl mit dem von **Gustavson** beschriebenen öligen Reaktionsprodukt aus Halogenaluminium und Kohlenwasserstoffen (Kohlenwasserstoff-Halogenaluminium, **Chem. Zentralbl. 1903, II, 1118**) als Katalysator und destilliert die abgespaltenen Leichtöle ab, wobei man zur Erzielung eines ununterbrochenen Betriebes in dem Maße des Leichtölabganges Schweröle zufließen läßt. Der Katalysator, der fermentartig wirkend schon in geringen Mengen bei relativ niedrigen Temperaturen beliebige Mengen Mineralöl in benzinähnliche Stoffe auch dadurch umzuwandeln vermag, daß man ihn mit den Dämpfen des Ausgangsmaterials in Berührung bringt, kann auch auf poröse Substanzen niedergeschlagen verwendet werden. (**D. R. P. 292 387.**)

Die mittleren und höheren Fraktionen des Erdöles, der Leucht- und Schmieröle reagieren sehr leicht mit Aluminiumchlorid unter Bildung leichter und leicht entflammbarer, bis fester und asphaltartiger Produkte. Man erhält bei der Destillation zwischen 40 und 140° Petroleumbenzin, bis 400° schwere Öle und darüber einen schwarzen, viscosen Rückstand, dem man durch Waschen mit heißem Wasser oder teilweise auch durch Behandlung im Chlorstrome das Aluminiumchlorid, in letzterem Falle als wasserfreies sublimierendes Salz, entziehen kann. Im allgemeinen braucht man 10% des Erdölgewichtes an Chloraluminium. (**A. Pictet** und **I. Lerczynska,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1917, 155.**)

Bei der pyrogenen Zersetzung des Erdöles zur Gewinnung von Benzin und aromatischen Kohlenwasserstoffen, die einen angenehmen Geruch besitzen, sich an der Luft nicht verändern und gesättigte Verbindungen darstellen, erhitzt man das Erdöl unter 18 Atm. Druck auf 600° und erzeugt den wasserfreien Katalysator während des Prozesses in der Weise, daß man bei niedrigerer Temperatur von 250—280° während 2—3 Stunden durch das mit Eisen oder Aluminium versetzte Öl einen Salzsäurestrom leitet, wobei zugleich Wasserstoff entsteht, der günstig auf die Bildung gesättigter Verbindungen einwirkt. **A. P. Lidoff** erhielt so aus Solaröl mit Eisen 65%, mit Aluminium 70% eines Destillates vom spez. Gewicht 0,865. In der Originalarbeit, **Petroleum 1917, 413,** bringt Verfasser zugleich eine erschöpfende Zusammenstellung der Literatur aller Arbeiten, die auf diesem Gebiet ausgeführt wurden.

In **A. P. 1 424 574** ist eine Anlage zur Erhitzung hochsiedender Erdölkohlenwasserstoffe mit wasserfreiem Aluminiumchlorid zwecks Gewinnung niedrig siedender Motorentreibmittel beschrieben. Vgl. **A. P. 1 422 038.**

Zur Wiedergewinnung des Aluminiumchlorides aus ölhaltigen Rückständen erhitzt man sie nach ihrer Befreiung vom Öl bis zu ihrer Verkohlung und behandelt gleichzeitig mit Chlor- oder Salzsäuregas. **(D. R. P. 294 274.)**

Die Herstellung eines Motorentreibmittels aus Ölgas-Aufarbeitungsrückständen, die man mit Aluminiumchlorid destilliert, um die zwischen 70 und 140° übergehende Fraktion aufzufangen, die dann mit Sodalösung und Wasser gewaschen wird, ist in **E. P. 171 566** beschrieben.

Einzelheiten der Reaktion von Aluminiumchlorid und Erdöl in Hinblick auf die Bildung von Gasolin, ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen bringen mit Ausbeuteziffern **G. Egloff** und **R. J. Moore** in **J. Soc. Chem. Ind. 1916, 1098.**

242. Erdölcrackung (Benzingewinnung) ohne Katalysatoren.

Die Aufarbeitung von Erdölrückständen durch Behandlung ihres Gemenges mit 40% Sägespänen und 8% Ätzkali mit 400° heißem Wasserdampf auf Benzol, Toluol usw. beim Durchleiten der erhaltenen Dämpfe durch rotglühende Röhren ist in **D. R. P. 51 553,** eine Apparatur zur Umwandlung schwerer Kohlenwasserstoffe in leichtere in **D. R. P. 94 846** beschrieben.

Die Herstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol, Naphthalin), ferner auch von Phenol und Ammoniak durch Erhitzen eines Gemisches von Mineral- oder Teerölen mit überhitztem Wasserdampf auf starke Hellrotglut in besonderer Apparatur ist in **D. R. P. 99 254** beschrieben.

Zur Umwandlung von Erdöl in leichter siedende Produkte erhitzt man die Flüssigkeiten unter einem Druck, der die Dampfspannung der bei der Reaktionstemperatur von 400 bis 450° entstehenden Dämpfe überschreitet, so daß die Kohlenwasserstoffe den in der Schrift beschriebenen Apparat in flüssigem Zustande durchströmen. Das so behandelte Erdöl scheidet nach mehrwöchigem Stehen unter einer völlig klaren, leichten Flüssigkeit eine gummiartige schwere Masse aus. Nach demselben Verfahren kann man auch im fortlaufenden Prozeß Terpenkohlenwasserstoffe erzeugen. **(D. R. P. 226 958.)**

Oder man leitet das Öl im Gemenge mit überhitztem Wasserdampf unter Druck über rotglühenden Ton und erhält so neben anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen in sehr erheblicher Menge Benzin. **(D. R. P. 268 176.)**

Zur Herstellung von Benzol, Toluol und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen erhitzt man Erdöl auf eine Temperatur, bei der plötzliche Vergasung eintritt, und setzt die Gase zwischen 650 und 800° hohem Druck aus. **(E. P. 9163/1916.)**

Zur Gewinnung von Solventnaphtha und Kohlenwasserstoffen von mineralölhaltigem Charakter destilliert man Rohbenzol und Rohnaphtharückstände trocken, destilliert dann das zwischen 330 und 350° übergehende Destillat nochmals und erhält so als Hauptmenge eine zwischen 160 und 220° übergehende, schwere Solventnaphtha und ein zwischen 330 und 350° übergehendes, nicht verharzendes, Metalle nicht angreifendes Schmieröl, das auch als Harzölersatz Verwendung finden kann. **(D. R. P. 298 284.)**

Ein vorwiegend auf Apparatkonstruktionseinzelheiten beruhendes Verfahren zur Gewinnung von leichten Kohlenwasserstoffen aus schweren ist dadurch gekennzeichnet, daß die letzteren in einem gleichmäßig temperierbaren Druckautoklaven durch hohe Erhitzung einen Eigendruck von 20—50 Atm. erhalten und bei der zur Verdampfung gerade hinreichenden Temperatur der Flüssigkeit und Erhitzung des möglichst groß zu haltenden Dampfraumes unter Erhaltung des Gasdruckes so destilliert werden, daß die beabsichtigte Spaltung erst im Dampfraum vor sich geht und die Dämpfe nach zur Umsetzung genügend langer Zeit entspannt und zur Kondensation gebracht werden. Zwei weitere Ansprüche in der Schrift. **(D. R. P. 303 883.)**

Vgl.: Verfahren und Vorrichtung zur Überführung von höher in niedrig siedende Kohlenwasserstoffe durch Destillation in einem Kreislauf im geführten, indifferenten Gas nach **D. R. P. 284 118.**

Zur Aufarbeitung von Erdölen preßt man das nicht ganz bis zur Cracktemperatur erhitzte Öl unter einem Druck, der den entwickelten Dämpfen und Gasen eine Geschwindigkeit von etwa 80 m in der Sekunde verleiht, in einen weiten, mit Prellplatten versehenen Expandierraum, so daß durch die plötzliche Herabsetzung der Geschwindigkeit die kinetische Energie der Dämpfe in Hitze verwandelt wird und so eine Zerlegung des Erdöles ohne Erhitzung bis auf

die Cracktemperatur und daher auch ohne Ablagerung von Kohle und ohne Bildung unkondensierbarer Gase stattfindet. Je nach der Erhitzungstemperatur auf 550° bzw. 720° gewinnt man so Motoröl oder aromatische Kohlenwasserstoffe. **(E. P. 1594/1915.)**

Zur ununterbrochenen Gewinnung von leichten Kohlenwasserstoffen unterwirft man schwere Kohlenwasserstoffe und deren Abfallprodukte einem Crackverfahren mit geringem Überdruck und destilliert nach Entfernung der zu Koks- und Pechbildung neigenden Stoffe aus einem Autoklaven unter hohem Überdruck. Man arbeitet z. B. bei 270—350° unter 15 Atm. Überdruck. **(D. R. P. 303 235.)**

Vgl.: Verfahren und Vorrichtung zum Cracken von Kohlenwasserstoffen und zum Trennen der erhaltenen Produkte, bei dem man flüssige, erhitzte Kohlenwasserstoffe unter Druck in einen Raum niedrigen Druckes austreten läßt, das daselbst erhaltene Kondensat destilliert und fraktioniert kondensiert und den Rückstand der Destillation so lange zum Crackapparat zurückführt, bis alle flüchtigen Stoffe entfernt sind und nur noch Koks zurückbleibt. **(E. P. 7535, 1915.)**

Zum Spalten hochsiedender Kohlenwasserstoffe, z. B. galizischen Gasöles in Benzine unter gleichzeitiger Überführung der ungesättigten in gesättigte Kohlenwasserstoffe, erhitzt man das Gasöl unter einem Druck von mindestens 20 Atm. und nicht mehr als 450°, da sonst Ölgasbildung eintritt, ohne Katalysatoren und erhält so nahezu völlig gesättigte Kohlenwasserstoffe, von niedriger Jodzahl, die farblos und geruchschwach sind. **(D. R. P. 304 348.)**

Nach **A. P. 1 364 443** crackt man das Erdöl bei höherem als Atmosphärendruck und führt die Kondensation unter diesem Drucke aus.

Zur Bildung leichtflüssiger Öle unterwirft man Schweröle, die feste Kohlenwasserstoffe gelöst enthalten, bei etwa 400° hohem Druck. **(E. P. 156 284.)**

Zur Umwandlung zähflüssiger Mineralöle oder deren Destillationsrückstände in minder viscose Kohlenwasserstoffe von etwa gleichem spez. Gewicht erhitzt man die Rohstoffe so kurze Zeit auf 360—420° unter 4—6 Atm. Druck, daß eine Spaltung der Öle vermieden wird und nur eine molekulare Umlagerung des Produktes stattfindet. **(D. R. P. 308 197.)**

Zur Überführung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe in niedrigmolekulare bläst man erstere, z. B. das Teer- oder Erdöl, mit überhitztem Dampf in einer von außen in der Mittelzone auf 500—1200° geheizten Retorte durch eine Koksschicht. **(E. P. 135 197/1919.)**

Ein Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung niedrig siedender aus hoch siedenden Kohlenwasserstoffen bei höherem Druck und höherer Temperatur ist in **D. R. P. 319 049** beschrieben. Vgl. auch **D. R. P. 326 323.**

Zur Umwandlung von schweren Mineralölen-Kohlenwasserstoffen in niedriger und in höher siedende Produkte entfernt man aus dem nach einem bekannten Ölspaltungsverfahren der Kohlenwasserstoffe erhaltenen Reaktionskörper das Benzin, destilliert dann so viel einer Fraktion ab, daß man ein Öl erhält, das dem Ausgangsmaterial hinsichtlich des Siedepunktes und spezifischen Gewichtes nahesteht, und spaltet diese Fraktion abermals, um zu einem schwach riechenden Benzin von gleichmäßiger Beschaffenheit zu gelangen. Die höher siedenden Destillationsprodukte bilden ein Schmieröl. **(D. R. P. 302 585.)**

243. Erdölkohlenwasserstoffgewinnung aus Kohle oder Teer.

Fischer, F., Über die Mineralölgewinnung bei der Destillation und Vergasung der Kohlen. Berlin 1919. — Hinrichsen, F. W., und S. Teczak, Die Chemie der Kohle. Leipzig 1916.

Die Erzeugung von Erdölderivaten aus Steinkohle und Kohlenteeren durch Hydrierung von Brennstoffen mit oder ohne Katalysatoren beschreibt **E. Donath** in **Österr. Chem.-Ztg. 22, 101 u. 109.**

Zur Gewinnung flüssiger oder löslicher organischer Verbindungen aus Steinkohle, Braunkohle, Torf oder Holz erhitzt man die Ausgangsstoffe unter hohem Druck zweckmäßig in Gegenwart von Benzin oder einem anderen Lösungsmittel mit Wasserstoff. Es werden so 85% des Materials in lösliche Verbindungen übergeführt, wenn man bei 300—400° unter 200 Atm. Druck arbeitet, und man erhält Phenole, Kohlenwasserstoffe, einen dunkelgefärbten Rückstand und den Stickstoff der Kohle als Ammoniak. **(D. R. P. 301 231.)** Nach dem Zusatzpatent behandelt man zur Herstellung flüssiger organischer Verbindungen aus Steinkohle und zur Gewinnung erdölähnlicher Kohlenwasserstoffe nicht die Kohle selbst, sondern den Teer oder auch Pech in der Hitze mit komprimiertem Wasserstoff bei etwa 400°. **(D. R. P. 303 893.)**

Nach **D. R. P. 303 901** hydriert man Kohle und Kohlenwasserstoffe bei erhöhter Temperatur und hohem Druck. Zum Zweck der Temperaturreglung führt man das von außen erhitzte hochkomprimierte Hydrierungsgas im Kreislauf durch das Druckgefäß.

Zur Herstellung von Treib- und Schmierölen reduziert man fossile Brennstoffe in Gegenwart von elektrolytisch erzeugtem Eisen bei hoher Temperatur unter hohem Druck mit Wasserstoff. **(D. R. P. 341 295.)**

Durch wiederholtes Erhitzen von Braunkohlendestillation unter Druck erhielten **F. Fischer** und **W. Schneider** aus den montanwachsartigen Produkten 30% bis 150° siedendes Benzin und 29% Mittelöl (bis 300°), aus Paraffin ebenso 48 bzw. 22% und aus dem Teer 25 bzw. 29% und aus letzterem überdies 18% über 300° siedende Anteile. Die Entflammungspunkte der Leicht- und Schwerbenzine lagen unter 30°, jene der Mittelöle bei 38 bzw. 39 bzw. 41°. **(Braunkohle 15, 291, 299 u. 307.)**

Auch bei gewöhnlichem Druck erhielten **F. Fischer** und **W. Schneider** aus Braunkohlenteer Benzin u. z. mit oder ohne Anwendung von Aluminium, Eisen oder Metallsalzen, auch Koks, Bauxit, Natronlauge und Phosphorsäure als Katalysatoren, die in Form wässeriger Lösungen bzw. Suspensionen auf haselnußgroßen Ziegelsteinstücken eingetrocknet zur Anwendung gelangen. Die Benzinprodukte, die auch ohne Anwendung von Katalysatoren bei der bloßen Destillation des Teeres mit Überhitzungseinrichtung für die Dämpfe, allerdings in wesentlich geringerer Ausbeute, entstanden als unter Druck, unterscheiden sich von dem Druckbenzin durch ihren hohen Gehalt an ungesättigten Verbindungen. **(Zentr.-Bl. 1919, II, 866.)**

Zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und Gasen auf künstlichem Wege mahlt man bituminöse Braunkohle mit konzentrierter Alkalilösung bis zur Verseifung des Bitumens zu Alkalisalzen und bis zur genügenden Zerlegung der Kohle selbst, wodurch neue Humusverbindungen mit geringem Wasserstoffgehalt entstehen, erhitzt die Masse dann unter 30—50 Atm. Druck, destilliert sie folgend mit auf 400—450° überhitztem Dampf und weiter durch direktes Erhitzen bis alle flüchtigen Teile, in Summe mit den Gasen, 25—30% übergegangen sind, worauf man die kondensierten Kohlenwasserstoffe reinigt und die zurückbleibenden kohlensauren Salze nach ihrer Hydratisierung wieder in den Kreisprozeß zurückführt. **(D. R. P. 302 897.)**

Zur Überführung von Kohle in lösliche organische Verbindungen behandelt man sie unter Vermeidung stärkerer Erwärmung für sich oder in Gegenwart anderer geeigneter Stoffe so lange mit Ozon, bis die eingedampfte Lösung eine hygroskopische, in Alkohol lösliche, in Äther fast unlösliche, nach Caramel riechende Masse hinterläßt. **(D. R. P. 306 471.)**

Über die Extraktion von Kohle mit Benzol, flüssiger schwefliger Säure und die Überführung der Steinkohle in lösliche Stoffe mittels Ozons zur Gewinnung technisch verwertbarer Öl- und harzartiger Produkte siehe **F. Fischer** und **W. Gluud, Ber. 49, 1460, 1469** u. **1472.** — Vgl. **[255].**

Zur Aufschließung der Kohle erhitzt man sie mit so geringen Mengen hoch (zwischen 250 bis 360°) siedender, z. B. carbolsäurehaltiger Teeröle, daß die Kohle erweicht und eine Art Schmelzvorgang eintritt, bei dem sich die leicht flüchtigen Öle der Kohle zugleich mit einem Teil der Kohle in dem zugesetzten Teeröl zu einer sirupösen Flüssigkeit lösen, die man zur Abscheidung der ungelösten Anteile weiter mit jenen Teerölen verdünnt und mit eingeleitetem Wasserdampf von den flüchtigen Stoffen befreit, worauf man die Masse abschleudert oder filtriert. Die flüchtigen Stoffe können als flüssiger Brennstoff dienen, während die Lösung zur Straßenasphaltierung, zur Herstellung von Dachpappe und Isoliermaterial verwendet wird. Der zurückbleibende pechähnliche Körper dient zur Brikettierung von Steinkohlen.

Fischer und **Gluud** stellten ferner fest, daß dieselben erdölartigen Schmierölerzeugnisse auch bei der Tieftemperaturverkokung der Steinkohle bei 400—450° entstehen, wobei allerdings die Vermeidung der Überhitzung der Destillate und ihre rasche Entfernung aus der Hitzezone so große technische Schwierigkeiten bereitet, daß dieses Verfahren technisch noch nicht verwendbar ist. Es wurde nun gefunden, daß Kohle in den höheren Zonen des Steinkohlengenerators sich unter ähnlichen Bedingungen befindet, wie bei der Tieftemperaturverkokung, und man erhält demnach auch in ersterem Falle, wenn man durch Außenherumleitung statt Durchleitung des Generatorgases durch die Kohle Überhitzung der Produkte vermeidet, auch aus dem Generatorteer die Produkte der Tieftemperaturverkokung. Die einzubauenden Vorrichtungen sind so einfach, daß das Verfahren nach dem Generatorprozeß Tieftemperaturteere zu erhalten ohne weiteres in die Technik überführbar ist. **(Zentr.-Bl. 1919, II, 519.)**

244. Kohlenwasserstoffgewinnung aus anderen kohlenstoffhaltigen Körpern.

Ein Verfahren zur Herstellung von Benzol aus einem Metallcarbid und äquimolekularen Mengen eines schmelzbaren Metallhydroxydes ist in **D. R. P. 125 936** beschrieben.

Zur Gewinnung erdölartiger Kohlenwasserstoffe behandelt man die Oxyde des Kohlenstoffs mit Wasserstoff oder wasserstoffreichen Verbindungen in Gegenwart von irgendeinem der bekannten Katalysatoren, deren Natur die Art des erhaltenen Produktes bedingt, unter höheren Drucken. So tränkt man z. B. einen geeigneten Träger, etwa gebrannte Magnesia, mit Pottaschelösung, trocknet, bringt die Masse dann in eine konzentrierte Zinknitratlösung, trocknet abermals, leitet über diese Kontaktmasse im Hochdruckapparat bei 120 Atm. und 360—420° ein Gemisch von 62% Kohlenoxyd, 28% Wasserstoff, 4% Kohlensäure, 2% Methan und 4% Stickstoff und erhält so neben einem Restgas, das hauptsächlich Olefine, evtl. auch Äthan enthält, eine ölige Schicht, in der erdölartige Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten von 20° und über 20° vorhanden sind, daneben auch organische Sauerstoffverbindungen und weiter in dem entstandenen oder vorgelegten Wasser organische Verbindungen ebenfalls gesättigter oder auch ungesättigter Natur, in denen, je nach der Arbeitsweise, Alkohole, Ketone, Säuren oder höhere Kondensationsprodukte vorwiegen. **(D. R. P. 293 787.)** Nach dem Zusatzpatent wählt man Kontaktmassen von hoher Wärmeleitfähigkeit, die man in der Weise bereitet, daß man dem auf keramischen Trägern niedergeschlagenen Katalysator Kupferkörner oder -stäbchen zusetzt oder den Katalysator auf wärmeaufnehmendes und -leitendes Metall aufbringt. Nach dem weiteren Zusatz verwendet man als Katalysator kohlenstoffhaltige Metalle, z. B. kohlenstoffreichen Stahl oder Carbide des Molybdäns oder Wolframs, die man evtl. noch durch Alkali aktiviert. Das Gasgemenge von gleichen Teilen Wasserstoff und Kohlenoxyd, das Kohlenoxyd im Überschuß enthalten kann, wird dann bei 300—400° unter einem Druck von 50—100 Atm. über diese Stoffe geleitet. **(D. R. P. 295 202** und **295 203.)**

Zur Erzeugung von Benzolkohlenwasserstoffen erhitzt man kohlenwasserstoffhaltige Abfallprodukte (Anthracenschlamm oder Naphthalinrückstände) unter der Einwirkung von glühendem Koks in Gegenwart von Wasserstoff oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen und erhält so 80% des Ausgangsmaterials an Benzolen im sechsfachen Wert der Rückstände. **(D. R. P. Anm. H. 63 773, Kl. 12 o.)**

Zur Gewinnung brennbarer Flüssigkeiten aus Gasen erhitzt man gasförmige Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd oder Kohlensäure mit Wasserstoff im elektrischen Lichtbogen auf 2000—4000°. Man erhält so nach der Abkühlung des in Reaktion getretenen Gasgemisches, z. B. aus 1 Tl. Wasserstoff und 13—15 Tl. Acetylen mit einem Stromverbrauch von 2 Kilowatt 60%, bei Anwendung von Kohlenoxyd 50% und bei Anwendung von Kohlensäure 30% des betreffenden Gases an Flüssigkeit, die eine Mischung verschiedener schwerer Kohlenwasserstoffe darstellt, und mit einem Siedepunkt von etwa 85,3° und einem spez. Gewicht von 0,723 geeignet ist Benzin für die verschiedensten Zwecke zu ersetzen. Das Verfahren ist im Kreisprozeß ausführbar. **(D. R. P. 287 992.)**

Über die Gewinnung flüssiger Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Naphthalin unter Druck und die Verwendung der unter 10 Atm. Druck bei 330° in etwa 35% Ausbeute entstehenden Produkte als Erdölersatz in Lampen mit besonderem Brenner, der vermehrte Luftzufuhr gestattet, siehe **F. Fischer, Ber. 49, 252.** Weitere Arbeiten über die Gewinnung flüssiger Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Naphthalin unter Druck oder durch Alkylierung oder Hydrierung des Naphthalins sind in **Zentr.-Bl. 1919, II, 584** zitiert.

Naphthaähnliche Produkte erhält man nach **D. R. P. 353 286** durch Erhitzen von Aceton und Äthylendihalogenverbindungen mit Zinkstaub unter Druck auf höhere Temperatur.

Zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffölen destilliert man Sodaseifen, z. B. die Rückstände der alkalischen Raffination von Fischölen oder des Sojabohnenöles, aus Eisenretorten bei 400 bis 550°, und zwar wenn vorwiegend leichte Heizkohlenwasserstoffe erhalten werden sollen, unter Mitverwendung von Eisen- oder Nickelkatalysatoren. **(E. P. 175 974.)**

Zur Gewinnung niedrig siedender Bestandteile aus Teerprodukten oder Harzarten erhitzt man sie gegebenenfalls unter Druck mit krystallwasserhaltigen Metallchloriden. **(Norw. P. 34 055.)**

Auch aus Erdgas kann man niedrig siedende Kohlenwasserstoffe in flüssiger Form gewinnen, wenn man die Gase unter hohen Druck auf 500—1000° erhitzt und sie dann abkühlt. **(A. P. 1 411 255.)**

Die Hydrierung von Kohle oder Kohlenwasserstoffen mit Wasserstoff unter hohem Druck bei hoher Temperatur zur Gewinnung von leicht siedenden Kohlenwasserstoffen ist in **D. R. P. 303 332** beschrieben.

Über die Verflüssigung oder Spaltung von Kohle oder Kohlenwasserstoffen unter hohem Druck bei hoher Temperatur in einem besonderen Arbeitsgefäß siehe **D. R. P. 306 356.**

Zur Herstellung von flüssigen oder löslichen organischen Verbindungen aus Kohle geht man von einem Material aus, das im Verhältnis zu seiner trockenen, aschefreien Substanz höchstens 85% Kohlenstoff enthält. Nach verschiedenen Ausführungsformen setzt man der zu verflüssigenden Kohle als Verteilungsmittel Mineralöle oder Teer oder deren Destillationsprodukte zu bzw. schwemmt die Kohle in einer im eigenen Verfahren gewonnenen, selbst noch hydrierungsfähigen Verbindung auf, die bei der Arbeitstemperatur noch flüssig ist. **(D. R. P. 299 783, 303 272** und **307 671.)**

Über die künstliche Herstellung von Petroleum aus Rüböl durch Reduktion und folgende Hydrierung siehe das kurze Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1922, 380.**

245. Erdölkohlenwasserstoff-, Nitro-, Chlor-, Sulfoderivate.

Nitroverbindungen hochsiedender Erdölfraktion (Maschinenöl, Masut-Spindelöle und schwerer Masut), die leicht gewinnbar und leicht durch fraktionierte Fällung in feste und flüssige Bestandteile trennbar sind, stehen den Polynaphthensäureverbindungen nahe und lassen sich wie diese verwenden. **(K. Charitschkoff, Chem.-Ztg. 37, 869.)**

Zur Darstellung primärer Monochlorverbindungen des Erdöles oder Braunkohlenteeröles behandelt man die Dämpfe unter Zusatz von Jod als Überträger, mit Chlor, im Vakuumgefäß bei 400°. Diese so erhaltenen Monohalogenverbindungen der Kohlenwasserstoffe bilden ein wertvolles Zwischenprodukt zur Herstellung von Alkoholen bzw. Fettsäuren, die den Tier- und Pflanzenfetten nahestehen. **(D. R. P. 267 204.)**

Zur Herstellung von Chlorhydrinen behandelt man die flüssige, olefinreiche Gasnaphtha (Erdöldestillationsfraktion) mit einem Gemenge von 85 Tl. Natriumbicarbonat und 75 Tl. Natriumhypochlorit in Form einer 15—20proz. Lösung. Man kann so die bei der Erdöldestillation abfallende Gasnaphtha, die aus etwa 40% Olefinen und 60% Paraffinen besteht, von denen die ersteren 5—8 Kohlenstoffatome enthalten, mit guter Ausbeute in Produkte überführen, die den verschiedensten technischen Zwecken dienen können. **(D. R. P. 267 205.)**

Zur Umwandlung von hochviscosen Erdöl-Schmierölfraktionen in dünnflüssiges Gasöl chloriert man die Mineralölfraktion jedoch nur so weit, daß ihr spez. Gewicht bei 15° 1,1—1,2 beträgt und das Ausgangsprodukt um 70% im Gewicht steigt, löst 170 Tl. der gechlorten Kohlen-

wasserstoffe in 340 Tl. Benzol und behandelt die Lösung nunmehr mit 66grädiger und rauchender Schwefelsäure von 20% SO_3-Gehalt bis die Salzsäureentwicklung beendet ist, neutralisiert, wäscht und treibt das Lösungsmittel zur Wiederverwendung ab. Man erhält 160 Tl. eines Spindelöles vom Flammpunkt 120° und der Viscosität von 3,5 E. G. bei 20°, während das angewendete Gasöl mit einem Flammpunkt von 70—80° bei 20° eine Viscosität von 1,2 E. G. besaß. **(D. R. P. 297 771.)**

Nach **D. R. P. 309 281** und **309 282** gewinnt man Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen, die sich als Lösungs- und Krystallisationsmittel z. B. für Trinitrotoluol eignen, durch Erhitzen von Erdölchlorierungsprodukten mit verdünnten Laugen bzw. zur Vermeidung der Bildung verkohlter und schmieriger Produkte mit kohlensauren Alkalien evtl. in Gegenwart von Kupferkatalysatoren unter hohem Druck.

Zur Gewinnung von Benzol und seinen Homologen aus Erdöl erhitzt man dessen zwischen 130 und 260° siedende Fraktion im Verhältnis 10 : 3 mit 96proz. Schwefelsäure unter Rühren auf 70°, höchstens 130°, stellt, wenn die Bildung von schwefliger Säure aufhört, die Wärmezufuhr ab und erhält nach 24stündiger Ruhe eine obere Erdölschicht und eine unten befindliche teerige Masse, die die Benzolsulfonsäuren enthält. Dieser Teer gibt bei der Destillation mit überhitztem Dampf die Benzolkohlenwasserstofte, die durch Waschen mit Alkali gereinigt und schließlich fraktioniert destilliert werden. **(A. P. 918 780.)**

Zur Herstellung von Sulfosäuren aus Mineralölen und Naphthadestillaten **(Petroff)** verarbeitet man 10 000 Tl. der Baku-Erdölfraktion vom spez. Gewicht 0,880 nach Vorbehandlung mit einer kleinen Menge Schwefelsäuremonohydrat und Abtrennung der sauren Schicht, mit 25% Oleum, scheidet das Goudron aus und vermischt das Destillat mit 400 Tl. Alkohol, der mit 2 Tl. Wasser verdünnt ist. Nach einiger Zeit scheiden sich 800 Tl. einer dicken, durchsichtigen Lösung aus, die etwa 400 Tl. organische Sulfosäure enthält und zwecks Anreicherung zum Waschen neuer Mengen sulfurierten Destillates verwendet wird. Der beim Goudron verbliebene Sulfosäurerest kann durch Wasserzusatz ebenfalls gewonnen werden und man erhält so entsprechend der Menge der schwefelsäureanhydridreichen Schwefelsäure in entsprechend hoher Ausbeute harte oder dickflüssige, gelbe, harzähnliche Massen, die auf den verschiedensten Gebieten der Technik Verwendung finden können. **(D. R. P. 264 785.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens wäscht man nach der Oleumbehandlung die Produkte mit Wasser aus und versetzt die Sulfosäurelösung zur Entfernung der an die Oberfläche steigenden Naphthakohlenwasserstoffe mit Alkohol oder Aceton, von denen dann wesentlich weniger gebraucht wird als nach dem Hauptpatentverfahren. **(D. R. P. 310 925.)**

Zur Gewinnung von Sulfosäuren aus Naphthadestillaten, Mineralölen, Paraffin und Ceresin wäscht man die sulfurierten Stoffe mit einer kleinen Menge Wasser und nicht, wie es sonst üblich ist, mit Wasser und Alkalien, da diese zugleich eine bedeutende Menge der Naphthakohlenwasserstoffe in Form von Emulsionen extrahieren. Die nach vorliegendem Verfahren gewonnenen Wasserextrakte werden dann zur Entfernung der Öle und Kohlenwasserstoffe mit Benzin oder anderen in Wasser unlöslichen, flüchtigen Lösungsmitteln extrahiert, worauf man aus der wässerigen Schicht die Sulfosäuren gewinnt. **(D. R. P. 271 433.)**

Zur Reinigung sulfonierter künstlicher oder natürlicher Schwefelverbindungen der Mineralöle entfernt man zunächst die anorganischen Salze durch Dialyse, dampft dann die Lösung ein, extrahiert den Rückstand zur Entfernung der rotbraunen Färbung des Endproduktes mit Ätheralkohol und dunstet das Lösungsmittel ab. **(D. R. P. 161 663.)**

Nach **D. R. P. 310 701** behandelt man sauer raffinierte Mineralöle zur Gewinnung der entstandenen Naphthasulfosäuren mit alkoholischem Alkali, scheidet die Mineralöle durch ein flüchtiges organisches Lösungsmittel, z. B. Alkohol, ab und zersetzt die nach dessen Vertreibung zurückbleibenden sulfosauren Salze mit Säuren. **(D. R. P. 310 701.)**

246. Literatur und Allgemeines über Treibmittel (Heizöle). Spezielle Motorenbrennstoffe.

Deutschl. Schwerbenzin 1/2 1914 E.: 419 546; A. (m. a.): 15 894 dz.
Deutschl. Rohbenzin 1/2 1914 E.: 817 414; A.: — dz.
Deutschl. Reinbenzin 1/2 1914 E.: 44 527; A.: 15 906 dz.

Donath, E., und A. Gröger, Die Treibmittel der Kraftfahrzeuge. Berlin 1917. — Dieterich, K., Die Analyse und Wertbestimmung der Motorentreibmittel. Berlin 1915. — Barth, F., Die zweckmäßigste Betriebskraft. Sammlung Göschen. — Reichenheim, P., Die wirtschaftliche Bedeutung der flüssigen Treibstoffe. Berlin 1922.

Über Treiböle siehe die Abhandlung von **M. Oskauer, Seifens.-Ztg. 1913, 726.**

Über Treiböle, ihre Gewinnung und Prüfung siehe ferner die Arbeiten von **H. Schlüter** und **L. Schmitz, Ölmotor 1913, 365** bzw. **467.**

Über die Betriebsmittel der Kraftfahrzeuge siehe auch **E. Donath, Ölmotor 5, 223.**

Weitere Mitteilungen über Treiböle und Brennstoffe für Motorfahrzeuge finden sich in der Zeitschrift **D. Motorwagen** vom **30. April 1913.**

Die Bewertung von Dieselmotorölen bespricht **E. Graefe** in **Ölmotor 1, 449.**

Über den Ersatz des Leichtbenzins zum Betriebe der Automobile und stationären Motoren durch Erdöl in besonders konstruiertem Vergaser siehe **B. Gerber, Zeitschr. f. angew. Chem. 27, I, 562.**

Spezielle Angaben über Treibmittel für Leichtmotoren macht **Wimplinger** in **Dingl. Journ. 1920, 158.**

Eine Tabelle über die Zündpunkte verschiedener Brennstoffe und Treiböle bringt **E. Daiber** in **Z. Ver. d. Ing. 1921, 1289.**

Über die Herstellung von Benzin und Schmieröl aus Kohlen und Rohölen berichten **W. Frey** und **A. Faber** in einer vorläufigen Mitteilung, der andere Veröffentlichungen über das Blümnerverfahren, das dem Prozeß zugrunde liegt, folgen sollen, in **Chem.-Ztg. 1922, 377.**

Vom chemischen Standpunkt sind die Treibmittel für Dieselmotoren Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff, und zwar sind diejenigen Gase oder Flüssigkeiten die verwendbarsten, die keinen freien Kohlenstoff enthalten, dessen Vorhandensein auch die Brauchbarkeit von Rohteer für den Dieselmotorbetrieb herabmindert. Ebenso sind Petroleumdestillationsrückstände, die Kohlenstoff oder größere Mengen von Asphalt enthalten, nicht zu verwenden. Benzolkohlenwasserstoffe verhalten sich ungünstiger wie Methankohlenwasserstoffe, da der Ring der ersteren erst aufgespalten werden muß. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, das Steinkohlenteeröl im Betrieb vorzuwärmen. Je mehr Benzolkerne das Molekül enthält, um so unverwendbarer wird der betreffende Stoff als Treibmittel, je mehr aliphatische Seitenketten im Benzol seinen Charakter abschwächen, desto verwendbarer wird das Teeröl für diesen Zweck. **(Aufhäuser, Ölmotor 2, 120 und Glückauf 49, 601.)**

Man unterscheidet daher: Allgemein anwendbare, stets betriebssichere Normalöle, die entweder entbenzinierte Erdöle (Gasöle) oder Erdöldestillate mit einem Wasserstoffgehalt über 10% und einem Heizwert über 10 000 Cal. oder Braunkohlenteeröle mit demselben Wasserstoffgehalt und einem Heizwert über 9700 Cal. (beide ohne mechanische Verunreinigungen) sein können. Ferner: Brauchbare Öle, das sind Steinkohlenteeröle oder gewisse Ölgasteere und Koksofenteere, und gewisse Roherdöle, die alle nicht über 1—3% Wasser, nicht über 0,05% Asche und nicht über 0,3—3% freien Kohlenstoff enthalten sollen. Ihr Heizwert soll nicht unter 8800 bzw. 8000 Cal. liegen. Schließlich kommen noch für normale Zwecke unbrauchbare, unter gewissen Umständen in Dieselmotoren verbrennbare Horizontal- und Schrägretortenteere in Betracht. **(E. J. Constan und P. Schläpfer, Z. Ver. d. Ing. 57, 1489 ff.)**

Über die aus Teer und Teerölen bereiteten Treibmittel für den Dieselmotor siehe **Rath, Glückauf 48, 996.**

Über Herstellung von Treibölen aus Petroleum- oder Schieferdestillationsprodukten und leichten Kohlenwasserstoffen siehe **D. R. P. 269 348.**

Zur Verbesserung des Betriebsteeröles für Dieselmotoren schüttelt man die Öle mit Wasser aus, das die störenden, chlorhaltigen Verbindungen aufnimmt, und trennt die wässerige Schicht von dem gereinigten Teeröl ab. **(D. R. P. 315 030.)**

Die Gewinnung eines schweren, keine festen Bestandteile abscheidenden Heizölgemisches aus Steinkohlenteerheizöl und Erdölprodukten, die leichter als Wasser sind, ist in **D. R. P. 299 683** beschrieben.

Nach **A. P. 1 376 180** soll man den Siedepunkt eines flüssigen Brennstoffes durch seine Behandlung mit elektrischen Funken herabsetzen können.

Zur Streckung von flüssigen Brennstoffen soll man ihnen Sulfitablauge zusetzen und diese Mischung durch Düsen in den Verbrennungsraum einspritzen. **(D. R. P. 339 139.)**

Über die Verwendung des vollkommen kältebeständigen, hochcarburierten Spiritus als Motorentreibmittel berichtet **O. Mohr** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1137.**

Über den Brennstoff Kolloil, der aus flüssigem Brennstoff und kolloidal gemahlenen Kohlenstaub besteht, siehe das kurze Referat in **Zentr.-Bl. 1920, IV, 300.**

Auch das Acetylen diente, wenn auch nur vorübergehend, in kohlenarmen Gegenden als Motorbetriebsstoff. Über die Eigenschaften des Acetylens, Heizwert, Löslichkeit, Bildungsweise, Reinigung, im Hinblick auf seine Verwendbarkeit als Automobilbetriebsstoff allein oder zusammen mit schweren Brennstoffen, als Acetylen-Dissousgas oder unter Wasserzusatz siehe **Adam, Autotechnik 8, Nr. 19, 8.** (Vgl. **Bd. IV** [157]).

Über das Naphthalin und seine Verwendung, insbesondere als Treibmittel für Explosionskraftmaschinen, siehe **K. Bruhn, J. f. Gasbel. 58, 579** u. **592.**

Nach **A. Irinyi** kann Rohnaphthalin, das allerdings vor seiner Verwendung geschmolzen werden muß, als vollwertiger Ersatz für Heizzwecke an Stelle der Teeröle verwendet werden. Das Rohnaphthalin besitzt überdies einen etwa 10% höheren Heizwert als Steinkohlenteeröl, doch bedingt seine Verwendung als Heizmaterial eine völlig für den Zweck hergerichtete Apparatur, die es ermöglicht das Naphthalin im Vorratsgefäß zu schmelzen und geschmolzen auf seinem ganzen Wege durch zu erhitzende Röhren bis zur Heiz- bzw. Verbrennungsstelle zu führen. Gewöhnliche Rohrisolierung durch Asbestschnüre genügt wegen der geringen Schmelzwärme das Naphthalins nicht. **(Stahl u. Eisen 34, 1435.)**

Auch **K. Bruhn** ist der Ansicht, daß die Verwendung des Rohnaphthalins als Ersatz für Heizteeröl doch größere Schwierigkeiten bereitet, da die Flüssigerhaltung des Stoffes und ebenso seine Zerstäubung durch vorgewärmte Luft bedeutende Änderungen an den vorhandenen Heizeinrichtungen bedingt. Es empfiehlt sich daher, von Fall zu Fall genau zu prüfen, ob es sich unter den gegebenen Verhältnissen rentiert Einrichtungen zur Verfeuerung von Rohnaphthalin zu etablieren. **(Stahl u. Eisen 34, 1691.)**

Über die Verwendung des bei der Herstellung des Paraldehyds abfallenden Metaldehyds, eines Polymeren des Acetaldehyds, als Brennstoff für Koch-, Heiz- und Leuchtzwecke siehe **D. R. P. 325 151.** — Vgl. auch Bd. IV, Abschnitt Hartspiritus.

Über Denaturierung der Motorentreibmittel durch Farbstoffe zu dem Zwecke, um die unbefugte Anwendung des Benzins, Benzols, Sprits usw. zu anderen Zwecken, z. B. zur Stoffreinigung bzw. zum Genusse zu unterbinden, siehe **Adam, Autotechnik 8, Heft 5.**

247. Benzol (Benzin) als Motortreibmittel.

Formanek, J., Benzin, Benzinersatzstoffe und Mineralschmiermittel, ihre Untersuchung, Beurteilung und Verwendung. Berlin 1918. — Dieterich-Helfenberg, Die Analyse der Motorenbenzine. Berlin 1915.

Die Chemie der modernen Motorbetriebsstoffe Benzin und Benzol behandelt ein Vortrag von **K. Dieterich, Separatdruck in Pharm. Post 1914.**

Verhaltungsmaßregeln für den Kraftwagenbetrieb mit Benzoltreiböl bringt ergänzend zu den Ausführungen von **Dieterich Wa. Ostwald in Autotechnik 8, Heft 12.**

Über Herstellung von Motorbenzol in mittleren und kleineren Gasanstalten und die Ertragsberechnung einer derartigen Anlage für ein Gaswerk von etwa 3 Mill. cbm Gasjahresumsatz siehe die Angaben von **Steding in J. f. Gasbel. 1919, 635.**

Über die Verwendbarkeit des Rohbenzols zum Betrieb von Automobilmotoren und die notwendige Vorreinigung des Materiales bis zum Reinheitsgrade des Handelsbenzols siehe **A. Spilker, Chem.-Ztg. 1910, 478.** Ein besonderer Vorteil ergibt sich dadurch, daß man das Benzol-Luftgemisch auf 10—12 Atm. komprimieren kann, ohne Störungen befürchten zu müssen, während beim Benzin-Luftgemisch schon bei 5 Atm. Frühzündungen eintreten. Vgl. **F. Hönigsberger, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 671.** Jedenfalls ist das Benzol, abgesehen von dem geringen und leicht behebbaren Nachteil seiner Frostunbeständigkeit wegen seiner sonst hervorragenden Eigenschaften der Motorbetriebsstoff der Zukunft.

Zur Reinigung von Benzol destilliert man es ohne vorherige Waschung und leitet den Dampf durch Schwefelsäure und dann durch Natronlauge bzw. wählt zur Entziehung der Schwefelverbindungen Natronlauge von einer Temperatur, die gerade unterhalb des Siedepunktes des Benzols liegt, das man vorher rektifiziert oder mit Schwefelsäure behandelt hat. **(E. P. 10 006/1915 und 14 152/1915.)**

Nach einem Referat in **Chem.-Ztg. 1922, 1023** soll man Motorenbenzol einzig und allein durch Entwässerung mittels Calciumchlorides reinigen; die Reinigung mit Säuren oder Alkalien ist zu verwerfen, da bei dieser Methode brennbare Stoffe entfernt werden. Allerdings muß das Benzol frei von Waschölresten sein. — Vgl. **[235].**

Zur Entschweflung von Motorenbenzol, und zwar zur Entfernung des Schwefelkohlenstoffes, wäscht man es zweimal mit 10proz. Natronlauge bei nahezu Siedetemperatur des Benzols und vermag so 95,51% von den ursprünglich vorhandenen 0,96% CS_2 zu entfernen. **(E. P. 14 152/1915.)**

Braunkohlenbenzine enthalten viel mehr ungesättigte Verbindungen und zeigen einen schwerer zu beseitigenden scharfen Geruch als Erdölbenzine. Zur Entfernung der ungesättigten Verbindungen, die übrigens wertvolle Ausgangsmaterialien für die chemische Großindustrie werden könnten, kann man die Produkte unter Druck zersetzen oder durch Hydrierung in gesättigte Verbindungen verwandeln. Einzelheiten über die Benzingewinnung aus Braunkohlenteer durch Zersetzungsdestillation bringen **F. Fischer** und **W. Schneider in Abhandl. zur Kohlenkenntn. 2, 133.** — Vgl. **[241 ff.].**

Zur Unterscheidung von Benzin und Benzol ebenso wie zum Nachweis von Benzol in Benzin eignet sich nach **H. Mix** vorzüglich das nach Angaben von **Dieterich-Helfenberg** dargestellte Dracorubinpapier, bei dessen Verwendung man auch Anhaltspunkte für den Raffinationsgrad der Benzine gewinnen kann, der um so höher ist, je weniger Farbstoff sie aus dem Papier aufnehmen. **(Kolloid-Z. 17, 7.)** Das Reagenzpapier stellt man durch Tränkung von Filtrierpapier mit einer Lösung des reinen Harzes von Palmendrachenblut (Dracoresinotannolester der Benzoesäure) her. Das Dracorubin löst sich in Benzin überhaupt nicht, in Benzol, Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Halogenderivaten der Paraffinreihe mit mehr oder weniger intensiver Färbung, ebenso in Terpentinöl, Kienöl, Limonen usw., so daß dieses Reagenzpapier in der Gummi-, Farben- oder Lackindustrie einen wertvollen Behelf zur Unterscheidung der Lösungsmittel bildet. **[86]** u. **[129].** Näheres in dem von **Dieterich-Helfenberg** herausgegebenen Werk: Die Anylyse und Wertbestimmung der Motorenbenzine usw. (s. o.). — Vgl. **F. Frank** und **E. Markwald, Gummiztg. 30, 524,** ferner **Farbenztg. 21, 629.**

Es sei hervorgehoben, daß die fremdsprachlichen Bezeichnungen für unsere Treibmittel anders lauten als im Deutschen, und zwar für Benzin: essence, gasoline; für Gasolin: éther de pétrole, ligroin; für Benzol: benzine, benzene und für Brennspiritus: esprit und spirit. **(Wa. Ostwald, Autotechnik 8, Heft 8.)**

248. Spritfreie Treibmittelgemische.

In **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1537** findet sich eine ausführliche Besprechung über die Treibmittel des Automobiles von **F. Warschauer,** die Wirkungsweise und Eigenschaften der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzin (Rapidin, niedrig siedendes

Erdöldestillat), Erdöldestillate, Braunkohlenteerdestillate bzw. Benzol, Naphthalin und schließlich auch Alkohole allein oder im Gemenge mit den genannten Kohlenwasserstoffen (Motolin, Benzolspritgemisch) oder im Gemenge mit Acetylengas (Alkohethin). Ferner macht Verfasser weiter Angaben über die Möglichkeit Automobile mit Acetylengas, flüssiger Luft und Elektrizität zu treiben.

Das zum Betriebe von Automobilen dienende Benzin kann durch jenes ersetzt werden, das man in großen Mengen durch Destillation schwerer Öle unter Druck gewinnt [242]. Ebenso sind denaturierter Alkohol oder Kerosin verwendbar, deren Siedepunkt durch Zusatz von Aceton, niedrig siedenden anderen Ketonen, Alkohol, Gasolin oder Äther herabgesetzt wird. Die lästigen Rußabscheidungen, die die Benützung der Kerosindestillate mit sich bringt, können übrigens durch Alkohol leicht beseitigt werden. **(G. Mersereau,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 654.)**

Nach **D. R. P. 229 579** soll der Zusatz einer Nitroverbindung zu Treibmitteln für Motoren die Triebkraft des verbrennenden Gemisches erhöhen. Im Gegensatz zur Pikrinsäure, die die Innenwandungen des Motores verschmiert, eignet sich zu diesem Zweck besonders das Benzolpikrat, das im Gemenge mit Benzin, Naphtha, Petroleum u. dgl. vollkommen rückstandlos verbrennt. Man löst zur Herstellung des Benzolpikrates Pikrinsäure in Benzol, destilliert nach einigem Erhitzen am Rückflußkühler und vermischt das Destillat mit einem der genannten Kohlenwasserstoffe.

Nach **D. R. P. 221 469** wird ein Treibmittel für Explosionsmotoren hergestellt aus 99 Tl. Teeröl, von dem zwischen 160 und 260° etwa 90% überdestillieren und 1 Tl. Gasolin.

Zur Herstellung eines Treiböles für Explosionsmotoren mischt man nach **D. R. P. 269 348** Roherdöl oder Schieferöldestillat mit 2—3% Schwefelgehalt, mit 1—2% Teeröl und 1% Schwefelsäure, leitet Dampf ein, dekantiert, versetzt zur Entfernung des Schwefels mit 3—5% ungelöschtem Kalk, löscht diesen völlig mit Wasser, fügt noch 0,1% Bittermandelöl und 0,5—1% Schwefelsäure hinzu, dekantiert abermals und erhält so ein Produkt, das im Gemenge mit Gasolin und 5—20% Benzol als Treiböl besonders geeignet sein soll. Das so erhaltene Produkt verbrennt trotz der geringen Menge leichter, aromatischer Kohlenwasserstoffe gleichförmig und vollständig und gibt einen bedeutenden Nutzeffekt.

Zur Herstellung von Betriebsstoffen für Verbrennungskraftmaschinen mischt man 400—600 Tl. Benzol, 200—300 Tl. Steinkohlenteer und 50—80 Tl. einer 5—10proz. wässerigen Seifenlösung oder 400—600 Tl. Schwerbenzin, 200—300 Tl. Gasöl oder Erdöl und 50—100 Tl. der Seifenlösung, die vorzugsweise aus Ammoniak-Ölsäureseife besteht. Man kann so die sonst wegen ihrer Dickflüssigkeit und darum geringen Zündfähigkeit nicht verwendbaren Mittel- und Schweröle unmittelbar in mit Vergasern arbeitenden Benzinmotoren verbrennen. **(D. R. P. 298 309.)** Nach dem Zusatzpatent setzt man dem Motorentreibmittel z. B. aus je 500 Tl. Teeröl und Benzol mit 200 Tl. Pentachloräthan noch 100 Tl. Seifenlösung zu, um einen Brennstoff zu erhalten, der annähernd das spezifische Gewicht des Wassers besitzt. **(D. R. P. 306 283.)**

Zur Gewinnung von Treibölen aus Erdöl vom spez. Gewicht 0,795 sättigt man es nach **F. P. 452 919** mit natürlichen oder künstlichen Naphthagasen und bewirkt so nicht nur eine Herabminderung des spz. Gewichtes (auf 0,775), sondern auch des Siedepunktes, und zwar um 10°. Die künstlichen Naphthagase erhält man beim Durchleiten der Dämpfe von Erdöl mit 10% Wassergehalt durch glühende Röhren, wobei sich die den Naphthagasen ähnlichen Verdampfungsprodukte bilden, während gleichzeitig Wasser, Teer und Öl abgeschieden werden. Nach **Zusatz 17 078 vom 14. Jan. 1913** leitet man statt der natürlichen Gase Leuchtgas oder andere gasförmige Produkte der trockenen Destillation ein und ersetzt das Petroleum durch Gemenge von Kohlenwasserstoffen mit Alkohol oder Erdöldestillaten mit Fetten und Öl und erhält so Produkte, die ohne weiteres als Treiböle verwendbar sind.

Zur Herstellung eines Brennstoffes für Explosionsmotoren destilliert man ein Gemisch von Gasöl oder Ölgas-Skrubberrückständen, unterchlorigsauerem Salz als Oxydationsmittel und Kupfer- oder Nickeloxyd, auch Mangan- oder Bariumsuperoxyd aus hintereinander angeordneten Blasen mittels Wasserdampfes nach dem Anreicherungsprinzip. Das nahezu farblose, angenehm riechende, zwischen 60 und 150° siedende Destillat entsteht in 56% Ausbeute und enthält weder Chlor noch Chloride. **(D. R. P. 300 247.)**

Zur Herstellung eines schweren, keine festen Bestandteile abscheidenden Heizölgemisches mischt man Erdölprodukte, die leichter sind als Wasser, mit den zwischen 280 und 325° übergehenden flüssigen Steinkohlenteerölanteilen von der Dichte 1,05—1,07. Die Vor- und Nachläufe der Destillation können wieder zu einem verwendbaren Teerheizöl vereinigt werden. **(D. R. P. 299 683.)**

An Stelle des Benzoltreiböles wird ferner Benzolerdöl verwendet, dessen sehr hochsiedende Erdölbestandteile man durch Abdestillieren aus Marinetreiböl gewinnt. **(Wa. Ostwald, Autotechnik 1919, 15, 10.)**

Nach **D. R. P. 221 469** erhalten Kohlenwasserstoffe, die als Treibmittel für Verbrennungsmotoren bis 5 Atm. Kompression dienen sollen, einen Zusatz bis zu 1% von Stoffen (Äther, Schwefelkohlenstoff, leicht siedenden Kohlenwasserstoffen), die bei 100° eine Tension von mindestens 2000 mm besitzen.

Nach einer Notiz in **Chem.-Ztg. 1922, 476** läßt sich die Treibkraft des Benzins, und zwar auch minderwertiger Qualitäten, in Verbrennungsmotoren um rund 100% steigern, wenn man dem Treibmittel geringe Mengen Selenoxychlorid oder Diäthyltellurid zusetzt.

Ein besonders kräftiges Betriebsmittel für Explosionsmotoren erhält man durch Mischen von Benzin, Benzol (oder Benzolspiritus) mit mindestens 5% gewöhnlichem Äthyläther. Man mischt z. B. Petroleum und Benzin im Verhältnis 2 : 1 oder Petroleum 3 Tl. und 1 Tl. Aceton oder 90 Tl. Petroleum, 10 Tl. Äther und löst darin 1 Tl. Naphthalin. **(D. R. P. 296 193.)**

Nach **A. P. 1 399 227** besteht ein Motorentreibmittel aus 80—90% Gasolin, 8—15% Kerosin und 1—3% Aceton.

Für den Gebrauch dieser Ersatzflüssigkeiten für den Automobilbetrieb ist eine Vergrößerung der Düse und der Vorwärmung sowie eine Verminderung der Luftzufuhr unbedingt notwendig. **(K. Dieterich, Pharm. Ztg. 59, 734.)**

Als Brennstoff für Explosionsmotoren eignet sich auch Furfurol allein oder besser noch im Gemenge mit Benzol. Das Treibmittel beeinflußt die Zylinderwandungen nicht, wirkt nicht lösend auf die Schmiermittel und neigt nicht zur Krustenbildung. **(D. R. P. 312 201.)**

Ein die Verbrennungswärme des Brennspiritus besitzendes, mit nicht leuchtender und nicht rußender Flamme brennendes, flüssiges Heizmittel erhält man durch Mischen von Acetaldehyd und Paraldehyd in dem der gewünschten Flüchtigkeit entsprechenden Verhältnis. **(D. R. P. 315 290.)**

Als Brennstoff für Explosionsmotoren kann auch ein Gemisch von Steinkohlenteer-Kohlenwasserstoffen (Dichte 0,8—0,9) mit Fettsäureestern, z. B. Essigsäureester, in Mengen von 80 : 20 dienen. **(D. R. P. 319 893.)** In diesem Gemisch kann man die Steinkohlenteerkohlenwasserstoffe durch Erdöldestillate von mehr als 0,75 spez. Gewicht und vom Siedepunkt bis zu 300° oder auch durch Braunkohlenteerdestillate vom selben Siedepunkt und der Dichte 0,8 ersetzen, um zu einem hochwertigen Brennstoff für Explosionsmotoren zu gelangen. **(D. R. P. 338 201.)**

Nach **Norw. P. 31 717** eignet sich als Brennstoff für Verbrennungskraftmaschinen ein fettes Amin allein oder im Gemisch mit einem Formylester.

249. Sprithaltige Treibmittelgemenge. Grubenlampen- und Hydronaphthalinbrennstoff.

Über die Verwendung der Alkoholgemische als Motorentreibmittel siehe **H. B. Dixon, J. f. Gasbel. 1920, 447.**

Über den englischen Motortreibstoff Natalite, eine Mischung von Alkohol mit Äther und die Vorteile seiner Anwendung, besonders hinsichtlich der Löschbarkeit ausbrechender Brände mit Wasser, siehe **Z. f. Spir.-Ind. 39, 103.**

Als Ersatz des Benzins für Automobil- und andere Motoren verwendet man nach **W. Hempel** bzw. **K. Dieterich** z. B. ein Gemenge von 50 Tl. 90proz. gewöhnlichem Brennspiritus und 20 Tl. Aceton, dem man 30 Tl. Benzol zugibt, oder man gießt 30 Tl. Benzol in 70 Tl. 95proz. Spiritus. Ebenso kann man auch Benzin, wenn man dieses in den Spiritus gießt, in denselben Mengenverhältnissen mit Spiritus allein oder mit Aceton mischen und die Vorräte dadurch strecken. Andere Mischungen sind: 90 Tl. 95proz. Sprit und 10 Tl. Äther mit oder ohne Zusatz von 1 Tl. Naphthalin, das sich in dem Gemenge leicht löst, oder gleiche Teile 90proz. Spiritus und Aceton oder schließlich Mischungen von Petroleum und Benzin im Verhältnis 2 : 1 oder 3 Tl. Leuchtöl und 1 Tl. Aceton oder 90 Tl. Leuchtöl, 10 Tl. Äther und 1 Tl. Naphthalin. Für 100 l einer jener Spiritusmischungen setzt man, um das Rosten zu verhüten, 1 l Motorenöl zu und sorgt auch sonst für gute Ölung der Motorenteile. Für den Gebrauch aller dieser Ersatzflüssigkeiten ist es unbedingt nötig die Düse entsprechend zu vergrößern, das Gemisch vorzuwärmen und die Luftzufuhr zu verringern. Bei Anwendung des denaturierten Sprits wäre es wünschenswert, wenn die Denaturierung nicht mit Pyridinbasen, sondern mit Leuchtöl vorgenommen würde, das vorher mit Schwefelsäure und Natronlauge gewaschen wird. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 27, I, 521 bzw. 543.)** Vgl. über dasselbe Thema **E. Donath** in **Österr. Chem.-Ztg. 17, 258** u. **266** und **Dieterich, Pharm. Ztg. 59, 734.**

Richtig bereiteter Motoren-Erdölspiritus läßt sich auch bei Temperaturen von 38° unter Null entflammen, Spiritus selbst bei 11—16°, und reines Aceton (ebenfalls ein Motorentreibmittelzusatz) bei 9,5° unter Null. **(J. H. Coste,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1917, 331.)**

Zur Herstellung eines Treibmittels vereinigt man Erdöl und Spiritus unter Vermittlung von Essigäther, Aceton oder Acetonöl und kann so Lösungen herstellen, die bis zu 25% des Mineralöles enthalten und sich wegen ihres hohen Heizwertes und billigen Preises zum Betrieb von Kleinmotoren oder anderen Kraftmaschinen eignen. **(D. R. P. 97 109.)**

Das Lucin besteht aus Spiritus, 8—10% Benzol und 4% Naphthalin; es ist befähigt, 23 bis 24%, also doppelt soviel Leuchtöl zu lösen als reiner Spiritus. **(D. R. P. 101 414.)**

Zur Erhöhung der Explosionsfähigkeit von Sprit oder anderen Alkoholen als Treibmittel für Explosionsmotoren setzt man dem Alkohol Nitrobenzol zu. **(D. R. P. 154 575.)**

Eine Flüssigkeit für Leucht- und Kraftzwecke verwendbar in Spiritusglühlampen und Spiritusmotoren besteht aus Spiritus mit 10% Äther, der nicht nur den Energievorrat erhöht, sondern auch der Verharzung der Dochte und Ventile entgegenwirkt. **(D. R. P. 174 333.)**

Eine kältebeständige Mischung von Spiritus mit Kohlenwasserstoffen als Treibmittelkomposition für Explosionsmotoren, die auch bei minus 16° nicht durch Auskrystallisieren des Benzols gestört wird, erhält man nach **D. R. P. 216 699** aus 50 Volumenteile 95proz. Spiritus, 25 Tl. Benzol und 25 Tl. Benzin. Nach dem Zusatzpatent ersetzt man das Benzol unbeschadet des Benzinzusatzes ganz oder zum Teil durch seine Homologen oder durch das nach **D. R. P. 153 585** erhaltene Teeröldestillat, das ebenfalls Toluol und Xylol enthält. **(D. R. P. 217 201.)** Vgl. **O. Mohr, Chem.-Ztg. 1912, 316.**

Nach **F. P. 451 134** vermischt man zur Herstellung eines Treiböles eine dekantierte Lösung von 25 g Campher, 200 g Napthalin und 10 g Kaliumchlorat in 10 l Mineralöl und 10 l Alkohol mit 20% Benzol.

Nach **F. P. 451 301** löst man zur Herstellung eines Treibmittels 15 Tl. Kolophonium und 5 Tl. Bleiacetat mit 10 Tl. Petroläther in 100 Tl. 95proz. Alkohol, destilliert bei 100°, vermischt mit etwas chemisch reinem Aceton, um die Entflammbarkeit zu steigern, und setzt das Produkt dem Benzin je nach seinem spez. Gewicht (0,68—0,76) im Verhältnis von 1,5 bzw. 4% zu.

Zum gleichzeitigen Denaturieren und Carburieren von Alkohol zwecks Herstellung eines Motorentreibmittels destilliert man ein Gemisch von Sprit, einem rohen Holzgeistdestillat und einem Erdöl- oder Steinkohlenteerdestillat bis zur Entfernung der unter 70° siedenden Bestandteile und kühlt dann das rückbleibende Alkohol-Kohlenwasserstoffgemisch zur Beseitigung der bei dieser Temperatur abscheidbaren festen Stoffe auf —10 bis —12° ab. Zur Herstellung des Treibmittels mischt man dann 36 Tl. der unter 70° übergegangenen Bestandteile mit 64 Tl. Alkohol, den man mit 10% des Alkohol-Kohlenwasserstoffgemisches denaturiert. Ein Heizöl entsteht ebenso aus 36 Tl. der durch Abkühlung abgeschiedenen festen Bestandteile und 64 Tl. des wie oben beschriebenen denaturierten Alkohols. **(D. R. P. 212 135.)**

Nach einer Notiz in **Chem.-Ztg. 1922, 567** eignet sich als flüssiger Brennstoff eine Mischung von 900 Tl. Benzol, 100 Tl. 95proz. Alkohol, 17,5 Tl. Cyclohexanol und 37,5 Tl. Phenol.

Flüssige Brennstoffe bestehen nach **Norw. P. 33 053—054** aus einem Gemisch von Erdöldestillat, Alkohol und Chloroform, bzw. aus einem Gemenge von Alkohol und Kohlenwasserstoffen, das man zur Entwässerung und gleichzeitigen Bildung von Acetylen mit Calciumcarbid behandelt.

Das Motorentreibmittel des **E. P. 178 498** erhält man durch inniges Verrühren von 10% Aceton enthaltendem Spiritus mit Calciumcarbid im Druckgefäß bis zur völligen Absorption des Acetylengases. Die Lösung wird schließlich durch Kohle oder Braunstein filtriert.

Einen flüssigen Brennstoff erhält man nach **Norw. P. 34 501** durch Zusatz einer aromatischen Nitroverbindung zu einem durch diesen Zusatz emulgierbaren Gemisch von Erdöldestillat und einem Alkohol.

Ein Motorenbrennstoff besteht nach **E. P. 135 514** aus 25 Tl. Spiritus, 10 Tl. Äther oder Benzin, 8 Tl. Toluol oder Xylol, 5 Tl. Fuselöl und 50—55 Tl. bzw. für Luftschiffmotoren nur 40 Tl. Kerosin oder einem ähnlichen Öl. **(E. P. 135 514/1919.)**

Einen flüssigen Brennstoff erhält man nach **A. P. 1 363 870** durch Einleiten von Alkoholdämpfen in eine Mischung von 50 Tl. Kerosin, 14 Tl. Benzol und 3 Tl. Äther.

Der Motorenbetriebsstoff des **A. P. 1 420 006—007** besteht aus 30—50% Alkohol, 25—35% eines aromatischen Kohlenwasserstoffes und 20—40% eines Esters.

Ein flüssiger Brennstoff besteht aus einem Gemisch von $^1/_4$ Tl. Schweröl, das höhere Dichte als Kerosin hat, und dem Ester einer organischen Säure und eines einwertigen Alkoholes. **(A. P. 1 423 048—050.)**

Als geeignetes, wenig rußend brennendes Füllmaterial für Grubenlampen von guter Leuchtkraft und Zündfähigkeit eignet sich entweder eine Mischung von 75% Spiritus und 25% Benzol oder von 50% Spiritus, 20% Benzol und 30% Benzin oder von 80% Benzin und 20% Benzol, das bis zu 100° 90% Destillat ergeben soll, während Benzin vom spez. Gewicht 0,696—0,715 und Spiritus von 95 Vol.-% Anwendung finden müssen. **(G. A. Meyer, Glückauf 51, 233.)**

Ein neuartiger, für sich allein oder mit anderen Stoffen Substanzen verwendbarer Leuchtstoff, der sich in gewöhnlicher Petroleumlampe gut verbrennen läßt, besteht nach **D. R. P. 302 488** aus hydriertem Naphthalin. Man erhält es durch Wasserstoffanlagerung an das Naphthalin mittels eines Katalysators, der durch Reduktion eines mit einer umhüllenden Ölschicht gemischten reduzierbaren Metallsalzes hergestellt wird. — Über diese Tetralinprodukte s. **[129]**.

Das Motortreibmittel „Reichskraftstoff“ mit 8000 WE. pro Liter besteht aus 50 Tl. Benzol, 25 Tl. Tetralin und 25 Tl. Spiritus. **(Tageszt g. f. Brauerei 1922, 51.)**

Halbfeste und feste Erdölprodukte. — Asphalt, Teer, Pech.

Vaselin (-öl), Paraffin (-öl), Erdwachs, (Braunkohlenbitumen).

250. Vaselin(-öl), Paraffinöl.

Deutschl. Vaselin (Lanolin) $^1/_2$ 1914 E.: 6357; A.: 12256 dz.

Über die chemische Natur des Vaselins siehe die wertvollen Untersuchungen von **C. Engler** und **M. Böhm** in **Dingl. Journ. 262, 468.** Ein Auszug der wichtigen Arbeit findet sich in **Jahr.-Ber. 1886, 972.**

Man gewinnt das natürliche Vaselin aus den konzentrierten Rückständen der Erdöldestillation und reinigt es durch Behandlung mit Benzin, Schwefelsäure und Tierkohle (siehe z. B. Vaselingewinnung aus Mineralölen in geheizten Filterbatterien). **(D. R. P. 257 471.)**

Nach **St. Ljubowsky, Seifens.-Ztg. 1911, 681** u. **725** usw. unterscheidet man vier Gruppen dieser durch Destillation mineralischer Öle erhältlichen Kohlenwasserstoffmischungen: 1. das zähe, sehr durchsichtige, homogene und sehr viscose Naturvaselin; 2. ein Naturvaselin, das aus anderen Rohölen stammt und diese Eigenschaften in weniger hohem Maße besitzt; 3. ein gutes künstliches Vaselin, das jenem unter 2. nahe kommt und durch Verschmelzen von gereinigtem Ozokerit und Vaselinöl (etwa 1:4) entsteht; 4. ein kaum durchsichtiges, in der Wärme schwitzendes, in der Kälte Öl ausscheidendes, weniger gutes, künstliches Vaselin, das aus festen und flüssigen Normalparaffinen durch Zusammenschmelzen entsteht. Vorschrift für ein imitiertes amerikanisches Naturvaselin: 3 kg Paraffin (55/56°), 7 kg medizinisches Vaselinöl (0,880), 90 kg amerikanisches Naturvaselin. Man kann in derselben Reihenfolge auch Mischungen herstellen aus: 4 : 16 : 80; 8 : 32 : 60; 15 : 60 : 25 Tl. dieser Produkte. In letzterem Falle wird noch 1 kg amerikanisches Zylinderöl hinzugefügt. Vorschrift für ein besseres, imitiertes amerikanisches Naturvaselin: 2 kg gelber Ozokerit, 8 kg Paraffin (56—57°), $1^1/_2$—2 kg fettsaure Tonerde, 50 kg Vaselinöl werden bis zur Lösung der Tonerde bei 105° geschmolzen, dann filtriert man und verrührt mit 40 kg Vaselinöl. Vorschrift für gelbliches Vaselin: 12 kg Paraffin, 50 kg beingelbes Harzöl, 38 kg geruchloses helles Vaselinöl werden verschmolzen. Vorschrift für weißes Vaselin: 4 kg weißer Ozokerit, 10 kg Paraffin, 43 kg Codöl, 43 kg technisch reines, weißes Vaselinöl. Das Vaselin wird für bestimmte Zwecke auch mit der 4—5fachen Menge Wollfett oder mit Harzölen verschmolzen.

Vaselin dient in säurefreiem Zustande als wichtiger Schmiermittelzusatz (Staufferbüchsen) im Gemenge mit Graphit oder Talkum als Kammradfett oder zum Einfetten von Packungen; es dient ferner zum Härten des Eisens, zur Bereitung des rauchschwarzen Schießpulvers, zur Herstellung luftdichter Verschlüsse, kosmetischer Präparate usw. Siehe die betreffenden Kapitel.

Zur Gewinnung von Vaselin mit Erdölvaselineigenschaften extrahiert man die gepulverten Destillationsrückstände von Generatorteeren, Schwelteeren oder Tieftemperaturteeren mit flüchtigen Lösungsmitteln unterhalb ihres Entweichungspunktes und unterwirft das erhaltene Rohprodukt der bekannten Reinigung mit Säuren und Entfärbungsmitteln. Man soll aus 100 kg Teerrückstand bis zu 50 kg Vaselin erhalten. **(D. R. P. 337 562.)**

Um ein Vaselin zu erhalten, das dem Erdölvaselin ähnelt, behandelt man den aus der Vergasung von Kohle anfallenden Teer mit Petroleum-Benzin, Petroleum oder Gasöl, filtriert vom ungelösten Asphalt und destilliert das Lösungsmittel aus der Lösung ab. Das so gewonnene Rohmaterial wird nach dem üblichen Vaselinherstellungsverfahren (z. B. mit Oleum und folgend mit Alkalien) weiterverarbeitet. **(D. R. P. 339 988.)**

Zur Aufarbeitung von Bergteer oder Erdölrückständen auf Vaselin erwärmt man das Material mit 10% 60grädiger Schwefelsäure auf 30°, wäscht das abgeschiedene Öl mit wässeriger Bichromatlösung, erwärmt es auf 80° und filtriert es mit gekörnter Tierkohle verrührt durch erwärmte Filter. Nach **L. Meyer** ist es empfehlenswerter die Rückstände ohne Chemikalienzusatz nur durch Kohlenzylinder zu filtrieren und dann mit überhitztem Wasserdampf zu behandeln. **(Pharm. Zentrh. 1881, 467.)**

Als Ersatz für Vaselin geht man nach **D. R. P. 337 562** von dem als Destillationsrückstand von Urteeren zurückbleibenden Pech aus, das man unterhalb seines Erweichungspunktes mit soviel Petroläther oder Benzol oder ähnlichen Lösungsmitteln behandelt, daß ein gleichmäßiges, zähflüssiges Gemisch entsteht, das nach Entfernung des Unlöslichen und nach Abtreibung des Lösungsmittels das Vaselinersatzprodukt darstellt.

Die Herstellungsweise der billigen Vaselinpomaden ist ähnlich derjenigen der Lederfette. Man verwendet dazu leichtere, paraffinfreiere Mineralöle vom spez. Gew. 0,865—0,870, muß jedoch dann die Menge des zu verwendenden halbweißen Ceresins vergrößern. Rosenpomaden werden aus halbweißen und weißen Mineralölen deutscher, österreichischer und belgischer Produktion hergestellt. Als Ersatz für die amerikanischen Öle werden auch jetzt die billigeren Produkte aus dem Hannoverschen Ölgebiet und dem Elsaß benutzt. Rezept für Spezial-Jagdlederfett: 75 Tl. helles Mineralöl 0,870—0,875, 10 Tl. Walöl, 5 Tl. australischer Hammeltalg oder Klauenfett, 4 Tl. gereinigter Ozokerit, 6 Tl. gelbe Paraffinschuppen. Spezial Lederfett Superior: 70 Tl. helles Mineralöl 0,875—0,880, 20 Tl. Japantran, 10 Tl. Ceresin-Halbfabrikat, mit Nigrosin zu färben. **(Seifens.-Ztg. 1913, 285 u. 1915, 285.)**

Nach **M. Doenhardt, Pharm. Ztg. 1916, 298,** erhält man ein homogenes Vaselinpräparat durch Zusammenschmelzen von 3 Tl. gelbem, geruchlosem Vaselinöl, 1 Tl. gelbem Ceresin und 1 Tl. wasserfreiem Wollfett.

Über das deutsche Kunstvaselin Merzalin, das unbegrenzt haltbar ist, schmalzartige Beschaffenheit zeigt, dem früheren Unguentum paraffini ähnelt und dessen Bestandteile zur Hälfte aus inländischen, in unbegrenzter Menge zur Verfügung stehenden Erzeugnissen bestehen, siehe **Pharm. Ztg. 60, 256.** Dieses deutsche Kunstvaselin erhält man nach **C. Mannich** und **B. Kather** (vgl. auch **Vasterling**) aus 37% Talkum, 8% Wasser und 55% einer salbenartigen Mineralfettmasse, es ist also mit Wasser und Talkum gestrecktes bzw. verfälschtes Vaselin. **(Apoth.-Ztg. 30, 300** bzw. **305.)**

Vaselin, das bei 29° schmilzt, erfährt durch Zusatz von 10% Stearinsäureanilid eine Schmelzpunkterhöhung auf 70° mit 20% des Anilides vermischt, schmilzt es sogar erst bei 76°. **(D. R. P. 186 917.)**

Weiße Vaselinöle werden nach **Seifens.-Ztg. 1911, 539** u. **581** in sechs Prozessen raffiniert. Man entwässert, behandelt mit rauchender Schwefelsäure von 10—15% Anhydridgehalt und entfernt den schwarzen Säureteer, dann neutralisiert man mit verdünnter Natronlauge, entfernt sie und wäscht das Öl mit Wasser, klärt mit 4—5% reinem 50proz. Spiritus, bleicht schließlich mit getrockneter Fullererde und filtriert nach Entfernung des milchigen Bodensatzes. Das Paraffinum liquidum erfährt dann weiter noch eine Nachbehandlung mit englischer Schwefelsäure, wodurch es erst die reine, wasserhelle Farbe ohne Blaustich erhält. Der zum Klären benutzte Spiritus wird natürlich wiedergewonnen; die Rückstände des Laugenprozesses geben bei der Behandlung mit Kochsalz ein Öl, das sich für Zwecke der Seifenindustrie verwenden läßt.

Zur Reinigung von Paraffinöl behandelt man es zuerst mit Schwefelsäure, dann mit Natronlauge und schließlich mit einer Lösung von Ätznatron in Alkohol in geschlossenen Gefäßen. **(E. P. 13 446/1885.)**

Besondere Kühlanlagen für Paraffinöl sind in **D. R. P. 222 596, 239 774** und **334 154** beschrieben.

251. Paraffin. Literatur und Allgemeines.

Deutschl. Paraffin 1/2 1914 E.: 76 035; A.: 5750 dz.

Über das Vorkommen des Paraffins im Erdöl und seine Gewinnung siehe die umfassende Arbeit von **R. Zaloziecki** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 261** u. **318.**

Zur Historik der neuen und neuesten Paraffinverarbeitungsmethoden siehe **J. Fleischer, Petroleum 9, 87.**

Über Gewinnung und Eigenschaften der Handelsparaffine siehe **St. Ljubowski, Seifens.-Ztg. 46, 429** u. **451.**

Die Verarbeitung des Paraffins beschreibt auch **E. Wild, Petroleum 8, 1182,** vgl. dagegen die zahlreichen Richtigstellungen dieser Angaben durch **L. Singer, ebd. S. 1428.**

Über Erdöl- und Schwefelparaffine und den Vergleich dieser beiden Paraffinarten siehe die analytische Arbeit von **J. Marcusson** und **G. Meyerheim** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1057.**

Das Paraffin gehört in die Reihe der gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe vom Typus C_nH_{2n+2}. Die technische Verwendbarkeit des Paraffins beruht auf seiner chemischen Indifferenz, besonders auf seiner Beständigkeit gegen Alkalien, konzentrierte Säuren, Alkalimetalle usw.

Das niederste Glied der Reihe, das Sumpfgas oder Methan, steht in direkter Beziehung zur Cellulose, aus der es (wie auch aus anderen organischen Resten) durch Abbau entsteht. Die höheren Glieder finden sich zum Teil fertig gebildet neben den niederen in vielen, namentlich amerikanischen Erdölsorten, aus deren Destillationsrückständen (Erdölharz) sie durch Abkühlen und Pressen gewonnen werden. Weitere Quellen des technischen Paraffins sind die Braunkohlen und bituminösen Schiefer bzw. ihre Schwelereiprodukte, besonders der Braunkohlenteer, und schließlich kann man auch bei der Destillation von Holz oder Torf Paraffin gewinnen.

Über Destillation von Steinkohlen usw. mittels überhitzter Wasserdämpfe zur Gewinnung von Paraffin siehe **Brown, Dingl. Journ. 132, 430.**

Die Destillationsrückstände dieser Stoffe werden nach genügender Abkühlung geschleudert und dann weiter gereinigt oder man extrahiert die Öle aus den Gemengen mittels geeigneter Lösungsmittel. Vgl. **R. Kißling,** Das Erdöl, seine Verarbeitung und Verwendung, Halle a. S. 1908.

Die praktische Ausübung der Paraffinfabrikation, namentlich hinsichtlich der Krystallisationsvorgänge, beschreibt **K. Fuchs** in **Petroleum 14, 1281.** Vgl. **S. Nitsch** und **F. Winterstein, Petroleum 9, 1637** u. **1672.**

Verfahren und Vorrichtung zum fraktionierten Ausschwitzen von Paraffin und ähnlichen Mischungen von bei verschiedenen Temperaturen schmelzenden Stoffen mittels heißer Luft oder Dampf, die dem bewegten Gut entgegenströmen, sind in **D. R. P. 246 478** und **249 552,** ferner in **D. R. P. 307 625** beschrieben.

Über ein Verfahren zur Abscheidung von Paraffinölen mittels scheibenförmiger, in das heiße Öl eintauchender Kühlelemente, von denen das abgelagerte, erstarrte Paraffin zur Erzielung einer möglichst großen Kühlwirkung beständig entfernt wird, siehe **D. R. P. 180 637.**

Ein Filtrierverfahren zur Gewinnung von Paraffin ist in **D. R. P. 252 791** beschrieben.

Eine Filtervorrichtung, die es ermöglicht die nach dem Abpressen des Schweröles in der Presse verbleibenden Paraffinschuppen mit 0° kaltem Benzin zu waschen, ist in **D. R. P. 310 850** beschrieben.

Über ein mechanisches Verfahren zur Abscheidung von Paraffin aus Petroleum, Schieferölen usw. siehe auch **D. R. P. 244 564.**

In **Dingl. Journ. 154, 227** findet sich eine heute noch wertvolle kritische Zusammenstellung der Reinigungsmethoden für Paraffin von **C. G. Müller.**

Über die Anwendung des Paraffins usw., um damit Stoffe, Hölzer, Gewebe, Leder wasser- und luftdicht zu machen, siehe **J. Stenhouse, Elsners Chem.-techn. Mitt. 1865/66, S. 151** und die einzelnen Kapitel.

252. Paraffinabscheidung.

Zur Paraffingewinnung aus seinen Gemengen mit Öl und zu seiner Fraktionierung unter gleichzeitiger Abkühlung und langsamer horizontaler Bewegung der flüssigen Masse be-

schickt man den Apparat mit Paraffinbutter von 40° Schmelzpunkt und 65% Paraffingehalt bei 42°, läßt die Temperatur innerhalb 18 Stunden pro Stunde um 0,6—0,8° bis auf 29° sinken, stellt dann die mittels Dreharmen bewirkte Bewegung der Massen ein und seiht ab. Man erhält 40% Öl von 40% Paraffingehalt und dem Stockpunkt 49° und 60% Paraffin von 82% Paraffingehalt und 46—47° Stockpunkt, das man nach Abfließen des Öles in einem anderen Behälter abschmilzt. **(D. R. P. 262 153.)**

Verfahren und Vorrichtung zur Abscheidung des Paraffins aus Paraffinbutter sind ferner in **D. R. P. 226 959** und **228 672** beschrieben.

Bei der Abkühlung der Paraffinöle scheiden sich bei 0° die Paraffine von höherem Schmelzpunkt aus, während man bei tieferen Temperaturen niedriger schmelzende Paraffine erhält. Um nun zu vermeiden, daß sich bei Verwendung sehr stark gekühlter Kühlmittel an den Gefäßen Paraffine ausscheiden, die später in umständlicher Weise wieder durch Erwärmen abgeschmolzen werden müssen, arbeitet man in einer besonderen Apparatur nach einem fraktionierten Kühlverfahren, das in **D. R. P. 222 596** beschrieben ist.

Zur Herstellung von durchscheinendem, gleichmäßig getontem Paraffin benützt man das von **Graefe** in **Braunkohlenteerind. 1906, 76** zur Entbenzinierung und dadurch Desodorierung angegebene Verfahren der Behandlung des Paraffins mit Wasserdampf, in vorliegendem Falle zur Entfernung der eingeschlossenen Luft. Nach der Erhitzung bzw. Dampfbehandlung, also nach der Entfernung der Luftbläschen, kühlt man das luftfreie Paraffin dann im Vakuum nahe bis an seine Schmelztemperatur ab und verhindert so das Wiederauflösen von Luft und dadurch das Undurchsichtigwerden des Paraffins. **(D. R. P. 270 723.)**

Die Aufarbeitung des Rohparaffins der Erdölraffinerien zu einem glasig transparenten Produkt, ähnlich dem aus Schwelteeren gewonnenen Material, durch den Schwitzprozeß unter Vermeidung wenigstens eines Teiles der Preßarbeit, schildert **B. Lach, Chem. Umschau 23, 30.**

Über die Paraffinfabrikation unter Verwendung von Preßschwitzrohren an Stelle der hydraulischen Pressen siehe auch **R. Zaloziecki, Chem.-Ztg. 1910, 265.**

Zur Gewinnung von ölfreien, wachsartigen Paraffinen aus Mineralölen entzieht man ihnen durch Absaugen, Filtrieren oder Pressung die bei etwa 20° ausgeschiedenen Paraffine und preßt diese in geheizten hydraulischen Pressen unter Temperatursteigerung, wodurch auch die noch anhaftenden krystallinischen Körper entfernt werden und ein wachsartiges Produkt resultiert. **(D. R. P. 163 386.)**

Zur Gewinnung von Paraffin aus Braunkohlenteer erwärmt man 250 Tl. des Rohproduktes in einer Blase auf 130°, leitet Dampf ein, bis etwa 30 Tl. Öl übergegangen sind, überläßt den Blasenrückstand 36 Stunden der Krystallisation und zentrifugiert das Gut zur Abscheidung der hochsiedenden Öle, während die Paraffinmasse zu einem Kuchen verdichtet, abgepreßt und der Raffination unterworfen wird. **(D. R. P. 162 341.)**

Durch Destillation von entwässertem Braunkohlenteer im Vakuum bis zu dem Moment, als Paraffin im Destillat zu erscheinen beginnt, gewinnt man hochprozentige, zur Schmiermittelfabrikation geeignete Teeröle und im Rückstand das gesamte Paraffin. **(D. R. P. 301 252.)**

Zur Abscheidung von Paraffin aus Schieferölen behandelt man die Öle gegebenenfalls unter Abkühlung mit Luft und bringt so die festen Bestandteile an die Oberfläche des Öles, (ähnlich wie man nach den Erzflotationsverfahren Gangart und Haltiges der Erze trennt), worauf man das Öl selbst filtriert. **(D. R. P. 244 564.)**

Eine kurze Beschreibung des **Woltereck**schen Verfahrens zur Gewinnung von Ammoniak und Paraffinteeren sowie Essigsäure aus Torf findet sich in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 404.**

Ein Paraffingewinnungsverfahren aus naß carbonisiertem und möglichst entwässertem Torf beruht auf der Vermeidung der Berührung des Paraffins mit anderen hoch erhitzten Stoffen und ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Vergasung in einem Strom heißer Generatorgase in zwei Stufen, und zwar zunächst bei niedrigerer Temperatur vornimmt, und die in dieser Destillation schnell abzuführenden Dämpfe dann gesondert von den Destillationsprodukten der zweiten Vergasung, die Ammoniak liefert, behandelt. **(D. R. P. 320 379.)**

Bei der Destillation des Paraffins soll man zu seiner Schonung womöglich im Vakuum oder mindestens unter Ausschaltung des Luftsauerstoffes arbeiten, da nach Versuchen von **H. Burstin** und **W. Jakubowicz** Erdölparaffin bei 70stündigem Erhitzen auf 150° im gewöhnlichen Trockenschrank 78 und ein Paraffin vom Schmelzpunkt 57° nach 56 Stunden sogar 79% an Gewicht verliert und zum Teil verkokt. Schon nach 3 Stunden gehen bei 125° über 5% des Produktes verloren, während die Verluste bei Verhinderung des Luftzutrittes oder im Kohlensäurestrom praktisch gleich Null sind. **(Petroleum 15, 189.)**

253. Paraffinreinigung: Entfärbungspulver, Alkali, Säure.

Über ein Verfahren zum Reinigen des Paraffins mit 10% Tierkohle siehe **Dingl. Journ. 152, 160.**

Das Entfärben von Paraffin mit pulverisierter Knochenkohle ist ferner ausführlich beschrieben von **L. Ramdohr** in **Dingl. Journ. 216, 244.**

Zum Entfärben und Reinigen des Paraffins bedient man sich nach **J.** und **G. Miller,** Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1875, 1067,** des calcinierten Magnesiumsulfates mit dem man das geschmolzene Paraffin verrührt. Nach einem Referat in **Ber. d. d. chem. Ges. 1875, 782** verwendet man zu demselben Zwecke ein getrocknetes, wasserhaltiges Silicat, das man durch Ver-

mengen einer konzentrierten Lösung eines Erdalkalisalzes mit Natriumwasserglaslösung erhält und das man dem angesäuerten, auf etwa 150° erhitzten Paraffin in der Menge von 5—15% zusetzt, während zu gleicher Zeit Luft durchgeblasen wird.

Als einfachstes Entfärbungsmittel für geschmolzenes Paraffin und Ceresin ist nach **Vehrig, Dingl. Journ. 270, 182,** getrockneter Ton anzuwenden, den man fein gebeutelt auf 300—400° erhitzt und dann das geschmolzene Ceresin einträgt. Auf Stearin ist die Wirkung weniger kräftig, wohl aber auf Ceresin.

Zum Härten und Bleichen des rohen Paraffins leitet man durch sein Gemenge mit 5% Carnaubawachs, das den Schmelzpunkt des Paraffins um etwa 5° erhöht, überhitzten Dampf, entfernt nach vierstündigem Erhitzen das Kondenswasser und filtriert das gereinigte Paraffingemenge durch Tierkohle. **(Dingl. Journ. 186, 159.)**

Über die Läuterung des Rohparaffins mit Chlorkalkpulver und Salzsäure bzw. mit Amylalkohol, der nur das Paraffin löst, siehe **Kletzinsky, Dingl. Journ. 173, 473.**

Nach **J. Leach (D. Ind.-Ztg. 1867, Nr. 14)** kocht man das Paraffin etwa 2 Stunden lang mit einer Lösung von Ätzkali, wäscht es, behandelt es mit Knochenkohle, filtriert und preßt, schmilzt es dann nochmals, wäscht es, behandelt es nochmals mit Knochenkohle, filtriert, versetzt das Filtrat mit 15% Naphtha und preßt es, am besten warm; wenn nötig wird das Verfahren nochmals wiederholt.

Nach **Chem. Rev. 1910, 301** erhitzt man das rohe Paraffin, um es zu reinigen, längere Zeit auf 110°, setzt nach Verdampfung des Wassers bei 20° 2% 98proz. salpetersäurefreie Schwefelsäure hinzu, entfernt die sich absetzende Säure und wiederholt die Behandlung nochmals mit 6% derselben Schwefelsäure. Wenn eine Probe bei 120° über Bleicherde filtriert ein bläuliches, nicht aber gelbliches Filtrat liefert, wird das Paraffin bei 80° mit 4grädiger Ätzlauge behandelt, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist und das Paraffin eine schwachalkalische Reaktion zeigt. Man wäscht bis zur Neutralität mit heißem Wasser, läßt absitzen, bleicht bei 120° mit Bleicherde unter Einblasen von komprimierter Luft und filtriert durch trockene Filterpressen. Der Verlust beträgt nur 5%.

Das mittels konzentrierter Schwefelsäure und Entfärbungspulver sorgfältig raffinierte Paraffin ist, wenn man es rasch erstarren läßt, tadellos transparent, während ein langsam erstarrtes Produkt durch das eingeschlossene Öl getrübt erscheint und daher weniger wertvoll ist. Es erstarrt zwischen 44 und 64° und dementsprechend wird es höher bewertet, je höher sein Stockpunkt ist, d. h. je mehr hochschmelzende Kohlenwasserstoffe es enthält. **(F. Breth, Seifens.-Ztg. 1910, 292 u. 335.)**

Zur Abscheidung fester Paraffine aus paraffinhaltigen Ölen behandelt man sie in Gegenwart von zur Lösung der Öle genügenden Mengen aromatischer ungesättigter, in schwefliger Säure löslicher Kohlenwasserstoffe mit flüssigem Schwefeldioxyd. Die Konzentration der erhaltenen Lösung richtet sich nach dem zu behandelnden Rohstoff. Jedenfalls erfolgt die Abscheidung der festen Paraffinkohlenwasserstoffe aus den Gemischen mittels flüssiger, schwefliger Säure ebenso wie bei der gleichen Behandlung des Erdöles. **(D. R. P. 276 994.)** Siehe auch **D. R. P. 216 459**: Erdölextraktion mit flüssigem Schwefeldioxyd **[238]**. Nach dem Zusatzpatent behandelt man die nach dem Hauptpatent erhaltenen Paraffinmassen bei solchen Temperaturen mit flüssiger schwefliger Säure, bei denen die gereinigte Paraffinmasse flüssig ist. Es lösen sich bei höherer Temperatur die festen Paraffinkohlenwasserstoffe in der schwefligen Säure kaum auf, während die unerwünschten Nebenprodukte völlig entfernt werden. **(D. R. P. 289 879.)**

Zur Abtrennung des Paraffins von der die ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthaltenden schwefligsauren Lösung bei der Zerlegung von flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen mit flüssiger schwefliger Säure zieht man die Hauptmenge des die ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthaltenden schwefligsauren Extraktes ab und erwärmt den Rückstand, bestehend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen und Paraffin, nebst einem Extraktrest bis zur Abscheidung der eingeschlossenen Extraktlösung und trennt diese ab, um sie mit der zuerst abgezogenen Hauptmenge des Extraktes zu vereinigen. Die weitere Verarbeitung des Braunkohlenteerdestillatproduktes erfolgt dann wie üblich. **(D. R. P. 322 754.)**

254. Paraffin-Lösungsextraktion mit organischen Lösungsmitteln.

Die Entölung des Paraffingatsches beschreibt **Szekely** in **Seifens.-Ztg. 1921, 408.**

Ein Verfahren zum Reinigen des Paraffins mittels Schwefelkohlenstoffes ist in **Dingl. Journ. 148, 317** beschrieben.

Zum Reinigen von Rohparaffin für wissenschaftliche Zwecke löst man 100 g des Produktes nach einem Referat in **Chem.-Ztg. 1912, 293** in 300 ccm warmem Chloroform und fällt (evtl. um die Fällung zu verlangsamen in der Wärme) mit 300 ccm siedendem Alkohol, erwärmt nochmals, läßt dann langsam erkalten und erhält eine leicht filtrierbare Masse, die mit Alkohol und Chloroform gewaschen wird. Durch Wiederholung des Verfahrens gelangt man zu einzelnen Paraffinfraktionen, die sich deutlich voneinander unterscheiden, während die letzte Mutterlauge das Paraffinöl enthält.

Über Herstellung von hartem und geruchlosem Paraffin aus dem Rohmaterial durch Lösen in irgendeinem Alkohol oder Phenol oder in den Gemischen dieser Körper mit leichten Kohlenwasserstoffen siehe **Ö. P. v. 9. Juli 1880.** Das auskrystallisierende Paraffin wird durch Erwärmen

von dem Lösungsmittel befreit und dann mit Tierkohle oder mit den Rückständen der Blutlaugensalzfabrikation entfärbt.

Zur Gewinnung der Paraffine aus Braunkohlenteer löst man 100 Tl. des Teeres in 1000 Tl. 90proz. Alkohol bei 80° im Druckkessel, bringt die Lösung zum Auskrystallisieren des Paraffins in Kühlbehälter, zentrifugiert, wäscht die Paraffinmasse mit 100 Tl. Sprit nach, destilliert den Alkohol bei 80° ab, entfärbt das geschmolzene Material mit Knochenkohle und erhält so ein schneeweißes Produkt. **(D. R. P. 123 101.)**

Zur Gewinnung von Paraffinen aus Mineralölen löst man diese in höchstkonzentriertem, heißem Alkohol, zieht bei etwa 60—75° die ausgeschiedenen Harze ab und gewinnt die Paraffine aus der alkoholischen Lösung durch Abkühlung unter Innehaltung bestimmter Krystallisationstemperaturen. **(D. R. P. 140 546.)**

Nach **D. R. P. 226 136** werden die festen Kohlenwasserstoffe (Paraffin, Ceresin bzw. Ozokerit) aus Erdölrückständen oder Teeren abgeschieden durch Lösen des Ausgangsmateriales im gleichen oder halben Gewicht Benzin unter Zusatz von 5—10% Eisessig (nach **Zusatz 227 384** statt Essigsäure ihre Homologen) und Abkühlen der Lösung. Die abgeschiedenen festen Kohlenwasserstoffe werden abgepreßt. Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß sich Paraffin den üblichen organischen Lösungsmitteln gegenüber als kolloidaler Körper, gegen Eisessig hingegen als Krystalloid verhält, daher beim Auskrystallisieren aus den erstgenannten Lösungsmitteln nur zum Teil ausfällt, beim Arbeiten mit Eisessig hingegen in kleinen Schuppen oder Blättchen zur Ausscheidung gelangt. Man setzt Benzin nur deshalb zu, weil das Benzin-Eisessiggemenge, im Gegensatz zum reinen Eisessig, mit nur geringem Verlust wiedergewonnen werden kann. Nach **Zusatz D. R. P. 236 050** kann mit demselben Erfolg statt Benzin auch Tetrachlorkohlenstoff verwenden. Nach dem weiteren **Zusatz** kann man den Tetrachlorkohlenstoff auch durch Dichloräthylen oder andere Halogenderivate gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe ersetzen. **(D. R. P. 236 051.)** Oder man erwärmt nach einer weiteren Ausführungsform 100 Tl. Erdöldestillationsrückstände mit 100 Tl. einer Lösung von 90 Tl. Benzin und 10 Tl. Eisessig auf 80°, kühlt auf 15—25° ab, filtriert, mischt den Rückstand mit 50% Tetrachlorkohlenstoff (Tetrachloräthan, Dichloräthylen), erwärmt abermals auf 80° und filtriert nach dem Abkühlen auf 40°. Das erhaltene Produkt vom Schmelzpunkt 65—70° ist dem besten Naturozokerit gleichwertig. **(D. R. P. 256 725.)** Schließlich verringert man nach einer weiteren Abänderung die Tetrachlorkohlenstoffmenge vorteilhaft auf 10% und steigert dafür die Erwärmung von 85° auf 150°. Das erhaltene Produkt zeigt zwar einen etwas geringeren Erstarrungspunkt, entsteht jedoch in wesentlicher höherer Ausbeute in reinster Qualität und ohne nennenswerten Verlust. Mit der Abnahme der Lösungsmittelmenge wird die Temperatur gesteigert, so also bei 50% Tetra auf 85°, bei 20% auf 110° und bei 10% auf 135°.

Zur Abscheidung von Paraffin, Ceresin oder Ozokerit aus Erdölrückständen und Teeren löst man das Material in der halben oder gleichen Menge eines Halogensubstitutionsproduktes, von Art des Tetrachlorkohlenstoffes oder Dichloräthylens zugleich mit 5—10% Essig- oder Buttersäure, kühlt die Lösung ab und gewinnt das Paraffin usw. durch Abpressen. Der Zusatz des halogenisierten Kohlenwasserstoffes bewirkt im Vergleich mit den sonst ähnlichen Verfahren der **D. R. P. 226 136** und **227 384** Verbesserung der Qualität des Produktes und Erhöhung der Ausbeute. **(D. R. P. 249 593.)**

Nach **D. R. P. 241 528** hat der Essigsäureäthylester (oder auch der Ameisensäurepropylester u. a.) die Eigenschaft, flüssige Mineralöle schon bei gewöhnlicher Temperatur zu lösen, während hartes (mit Eisessig gallertiges) Paraffin ungelöst bleibt. Man kann demnach asphaltfreie Mineralöle, Erdwachsarten oder ihre Rückstände durch Behandlung mit der 2—3fachen Menge dieses Lösungsmittels (das nachträglich wiedergewonnen wird) auf einfache Weise in ihre Bestandteile Paraffin und hochviscoses, niedrig erstandenes Schmieröl trennen, besonders wenn man die Abscheidung des Paraffins durch Abkühlung befördert.

Zur Gewinnung von Ceresin (Ozokerit), Paraffin und anderen festen Kohlenwasserstoffen extrahiert man Mineralölrückstände oder Goudron bei erhöhter Temperatur mit Toluol, trennt nach dem Erkalten Lösung und Rückstand und gewinnt aus ersterer das Toluol verlustlos wieder. **(D. R. P. 284 045.)**

Zur Gewinnung von festen Paraffin- und Ozokeritkohlenwasserstoffen aus Mineralölen, Teeren oder Bitumen löst man das Material in den bis 200 oder 250° siedenden Vorlaufdestillaten des Schwefligsäureextraktes der leichten Erdöldestillate unter 100° und krystallisiert die sich aus der kalten Lösung abscheidenden festen Kohlenwasserstoffe gegebenenfalls um. Jener Extrakt, der Toluol, Xylol und andere aromatische Ringkörper enthält, bildet ein hervorragendes Abscheidungsmittel für die festen Paraffine; die anzuwendenden Mengen müssen durch einen Vorversuch jeweils bestimmt werden. **(D. R. P. 296 218.)**

255. Paraffinsynthese, -abbau, -umwandlungsprodukte.

Über die Behandlung von Vaselin und Paraffin mit Oxydationsmitteln zu dem Zwecke, um die fettartigen höheren Kohlenwasserstoffe in Fettsäuren überzuführen, siehe **A. Langer, Chem.-Ztg. 1921, 466.**

Zur Darstellung von Paraffinen erhitzt man die entsprechenden Alkohole, also z. B. Dihydrocholesterin oder Melissylalkohol mit Ameisensäure, ihren Salzen oder Derivaten oder die

Formiate der Alkohole selbst im Vakuum auf über 250° und erhält so Cholestan $C_{27} H_{43}$ bzw. das Paraffin $C_{30}H_{62}$, die technische und therapeutische Verwendung finden sollen. Man kocht z. B. zur Gewinnung eines Paraffins vom Schmelzpunkt 73—74° 5 Tl. Dihydrocholesterin 4 Stunden unter Rückfluß mit 25 Tl. wasserfreier Ameisensäure, filtriert nach dem Abkühlen, krystallisiert das Produkt aus Alkohol um und destilliert dieses vom Schmelzpunkt 84° im Vakuum von 10 mm Druck bei 290° zur Gewinnung des bei 80° schmelzenden Cholestans. Man gewinnt so oder auch aus dem Myricilalkohol über das Formiat ein Paraffin, das man zur Reinigung in Äther löst, worauf man Essigsäureanhydrid und konzentrierte Schwefelsäure zusetzt und den Äther verdunstet. Die ungesättigten Verbindungen bleiben in der sauren Lösung zurück, das Paraffin wird in reiner krystallisierter Form gewonnen. **(D. R. P. 296 741.)**

Zur Aufarbeitung schwerer dunkler Paraffinöle auf leichte Öle destilliert man die Rohprodukte oder Rückstände unter einem Druck von 10 Atm. bei etwa 400° und erhält so Produkte, die dem Rohphotogen des Braunkohlenteers gleichwertig und nach der Reinigung auf chemischem Wege und folgender Destillation als Leuchtöle verwendbar sind. Zurück bleibt schwarzes, für Schmierzwecke verwendbares Asphaltöl bzw. bei Abnahme größerer Mengen Destillates kokiger Asphalt. Auch Schieferöle lassen sich auf diese Weise verarbeiten, wobei Druck und Temperatur die Ausbeute und die Art der entstehenden leichteren Öle bedingen. **(D. R. P. 37 728.)**

Zur Gewinnung höher siedender Produkte aus Mineralöl erhitzt man z. B. Paraffinöl im Gemisch mit Gaskoksmehl unter Zusatz von den freiwerdenden Wasserstoff bindendem Kupferoxyd unter 400 Atm. Druck 1 Stunde auf 300° und erhält so als Reaktionsprodukt etwa 20% eines Weichparaffines vom Schmelzpunkt 38,5°. **(D. R. P. 319 123.)**

Zur Steigerung der Wasseraufnahmefähigkeit der Paraffine behandelt man sie wie in **[505]** beschrieben ist, mit Chlorsäure oder mit Chloraten in saurer Lösung und erhält so nicht wie nach der üblichen Erhitzungsmethode dunkelgefärbte, sondern hell-braungelbe Produkte, die 250—300% Wasser aufzunehmen vermögen. **(D. R. P. 197 662.)**

Zur Erzeugung chemisch reaktionsfähiger Produkte aus Paraffinkohlenwasserstoffen unterwirft man diese einer Art Crackingprozeß, d. h. man spritzt die Kohlenwasserstoffe zusammen mit Wasser zuerst in einen 300° heißen Rohrsystemabschnitt, zwingt die Produkte dann weiter einen 500° heißen und schließlich einen auf 700° erhitzten Abschnitt zu passieren, wobei ein entgegengeschalteter Flüssigkeitswiderstand die Aufrechterhaltung eines Arbeitsüberdruckes von 0,2 Atm. bewirkt. Man erhält so z. B. aus Erdöl Stoffe, die sulfiert schellackähnliche Körper, nitriert Öllacke und Ausgangsstoffe für Explosivkörper, bei Gegenwart von Permanganat nitriert wohlriechende Öle geben, während sich das Ofenöl selbst auf Deckfarben u. dgl. verarbeiten läßt. Der Wasserdampf treibt das Öl mit großer Geschwindigkeit durch die Glut, so daß es sich nicht in Gas und Kohle verwandeln kann; zugleich wirkt aber der in geringen Mengen im Wasser gelöste Sauerstoff spaltend, jedoch nicht verkohlend. Diese gleichzeitig chemische Wirkung des Sauerstoffes kann durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu dem Wasser erhöht werden. Die nähere Apparatbeschreibung und Angaben über die Ausbeute finden sich in der Schrift. **(D. R. P. 295 594.)**

Nach **Norw. P. 34 860** entfernt man aus den Kohlenwasserstoffen vor der katalytischen Oxydation mit Sauerstoff oder Luft die harz- oder asphaltbildenden Kohlenwasserstoffe mit rauchender Schwefelsäure.

Durch den Crackprozeß bewirkt man die Spaltung der hochmolekularen Paraffine in niedrigmolekulare, zum Teil ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Arbeitet man während des Crackens in einer Wasserstoffatmosphäre, so entstehen gesättigte, flüssige Kohlenwasserstoffe, während bei Gegenwart von Sauerstoff Fettsäuren erzeugt werden. Es gelingt im letzteren Falle beim Arbeiten unter Druck und bei Gegenwart von Metallkatalysatoren (Quecksilber, Blei, Mangan, Chrom oder Vanadin), allerdings unter starker Beanspruchung des Autoklavenmateriales, aus Paraffin in 2—4 Stunden bei 150°, je nach den genaueren Bedingungen 20—30% Säuren zuerhalten, die gut schäumende Natronseifen und verestert (z. B. mit Glykol), genußfähige, hellgelbe, cocosähnlich riechende, feste Fette liefern. **(H. Franck, Chem.-Ztg. 44, 309.)**

Durch Erhitzen von Paraffin unter Zusatz von 1% Mangansuperoxydstaub oder besser noch Manganstearat erhält man in einer Ausbeute von 83% ein angenehm riechendes, dem Cocosöl ähnliches Produkt, das sich mit Leichtigkeit zu Kern- und Leimseifen verarbeiten läßt. Bei der Reaktion ist die Gegenwart von Wasser am besten in der Menge von $2^1/_2$% unumgänglich nötig und man erhält dann schon in 12 Stunden ein fast farbloses, nur noch 18—20% Unverseifbares enthaltendes Produkt, das die Verseifungszahl 200 hat, und einige Prozent mehr wiegt als das Ausgangsmaterial. Ähnliche Umwandlungsstoffe erhielten **L. Ubbelohde** und **S. Eisenstein** aus Braunkohlenteerparaffin, Schieferöl und rumänischem Spindelöl. **(Zentr.-Bl. 1920, II, 22.)** Diese Art der Gewinnung von Fettsäuren und anderen Oxydationsprodukten aus Paraffin durch Erhitzen mit einer Manganverbindung oder bei Gegenwart von Platindrahtnetz, Osmiumsäure, oder elementarem Sauerstoff auf 140—150° beschreibt auch **C. Kelber in Ber. 1919, 1920, 66.** Vgl. **Ber. 1919.**

Ein Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten der Paraffinreihe mit Ausnahme des Methans (Chlorhexan, Bromhexan, halogenisierte Pentane, Heptane usw.) ist durch die Bestrahlung des im Dunkeln gebildeten Dampfgemisches von Halogen und Paraffin bzw. Monohalogenparaffin mit Licht gekennzeichnet, das reich ist an chemisch wirksamen Strahlen. **(D. R. P. 261 677, 263 716 und 266 119.)**

Ein Verfahren zur Herstellung von Halogensubstitutionsprodukten gasförmiger Kohlenwasserstoffe durch Mischen dieser mit gasförmigem Halogen ist in A. P. 1 422 838 beschrieben.

Durch Behandlung von Montanwachs in Tetrachlorkohlenstoffsuspension mit Ozon erhält man ein wachsartiges Produkt, das durch Alkohol weiter in Bestandteile verschiedener Löslichkeit zerlegt werden kann. In ähnlicher Weise reagiert auch Montansäure, die man durch Verseifung von raffiniertem Montanwachs mit alkoholischer Kalilauge in Xylollösung, Extraktion des Kaliumsalzes mit Petroläther und Behandlung der Säure mit konzentrierter Schwefelsäure und alkalischem Permanganat gewinnt. **(F. Fischer und H. Tropsch, Zentr.-Bl. 1919, IV, 847.)**

Das Verfahren des **A. P. 1 430 538** beschreibt eine Anlage zur Herstellung vulkanisierbarer Kohlenwasserstoffe durch Behandlung von Olefinkohlenwasserstoffen mit Ozon. — Vgl. **[243]**.

256. Erdwachs, Bitumen. Literatur und Allgemeines.

Deutschl. Erdwachs roh, 1/2 1914 E.: 6676; A.: 13834 dz.
Deutschl. Erdwachs rein, 1/2 1914 E.: 2471; A.: 18282 dz.

Berlinerblau, J., Das Erdwachs; Ozokerit und Ceresin. Braunschweig 1897. — Burgmann, A., Petroleum und Erdwachs. Wien und Leipzig 1897. — Scheithauer, W., Die Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins aus Schwelkohle, Schiefer usw. sowie die Herstellung der Kerzen und des Ölgases. Braunschweig 1895. — Muck, J., Der Erdwachsbau in Boryslaw. Berlin 1904. — Gregorius, R., Erdwachs (Ceresin), Paraffin und Montanwachs, deren Darstellung und Verwendung. Wien und Leipzig 1908. — Lach, B., Die Ceresinfabrikation. Halle 1912.

Über das Bitumen, seine Natur und seine Systematik auf chemischer Grundlage, das ist die Auffassung des Asphaltes als Endprodukt einer Reihe, die mit dem im Werden begriffenen Bitumen beginnend, über das durch Polymerisation und Kondensation umgebildete und weiter über das im Zerfall begriffene, löslich gewordene Bitumen leitet, siehe **C. Engler, Chem.-Ztg. 36, 65** u. **82.**

In **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1913, 124** findet sich eine Tabelle von **D. Holde** über die Einteilung der technischen Bitumina, das sind die natürlichen oder künstlichen asphaltartigen Produkte (Petroleumpech, Steinkohlenteerpech, Asphalt), zu denen im weiteren Sinne auch die Kohlenwasserstoffe, Petroleum, Ozokerit, die Montanwachsarten und die Schieferdestillationsprodukte gezählt werden.

Das rohe Erdwachs, der Ozokerit, wird bergmännisch gewonnen, an Ort und Stelle von den groben Verunreinigungen getrennt und mit heißem Wasser umgeschmolzen. Die erhaltenen Blöcke wurden früher nur auf Paraffin verarbeitet, in neuerer Zeit dient das wertvolle Produkt fast ausschließlich als Wachsersatzmittel.

Das Erdwachs wurde in Galizien im Jahre 1854 aufgefunden und damals als lästiges Nebenprodukt angesehen. Man verwendete es nur zur Herstellung von Paraffin, das man auch in geringer Ausbeute erhielt, bis in der Mitte der 70er Jahre **Pilz** und **Ujhely** die Fabrikation des Ceresins aus dem Erdwachs einführten. Hauptlieferant des Erdwachses ist Boryslaw mit einer Produktion von 150—200 Doppelwaggons jährlich.

Ceresin ist ein Sammelbegriff für die verschiedensten Gemenge, die nur selten reinen, unverfälschten Ozokerit als Hauptbestandteil, der Hauptsache nach jedoch Paraffin und seine Rückstände, Harz, Montanwachs usw. enthalten. In **Seifens.-Ztg. 1912, 852** u. **877** bringt **W. Ölsner** eine Anzahl von Vorschriften zur Herstellung dieser Kompositionsceresine, die sich in großer Zahl im Handel befinden und zur Gewinnung von Isoliermassen, Bohnermassen und Schuhcremes dienen.

Über die Gewinnung und Verwendung von rohem und gereinigtem Montanwachs siehe **Chem.-techn. Industrie 1916, Nr. 10, 11.** Vgl. **D. Ind.-Ztg. 1876, Nr. 27.**

In **Zeitschr. d. Öl- u. Fettind. 1922, 361** u. **394** schreibt **Kausch** über die Gewinnung und Verwendung des Montanwachses.

Eine ausführliche Beschreibung der Ceresinfabrikation von **E. v. Boyen** findet sich in einer Aufsatzfolge in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1893,** beginnend **S. 414.** Behandelt werden: die chemischen Methoden der Säurereinigung, der Arbeitsgang bei der Säurebehandlung, das Pressen und Filtrieren, ferner das Gießen und Färben des Ceresins und schließlich werden die Handelssorten, die verschiedenen Ceresinkompositionen, die Verarbeitung der Rückstände und die Untersuchungsmethoden besprochen.

Über Handelsceresine findet sich eine Aufsatzfolge von **Kirchdorfer** in **Seifens.-Ztg. 1921, 317.**

Eine moderne Montanwachsfabrik schildert **Roeckner** in **Zeitschr. f. Öl- u. Fettind. 1922, 89.**

Über das Montanwachs und sein Verhalten bei der Destillation siehe die wertvolle Arbeit von **J. Marcusson** und **H. Smelkus, Chem.-Ztg. 1917, 129.**

Als plastisches, geschmeidiges und doch widerstandsfähiges Material von hohem Isolationsvermögen zur Herstellung von Kabelwachs eignet sich nach **St. Ljubowski, Seifens.-Ztg. 1913, 1174** am besten der Ozokerit, den man durch 2—3stündiges Erhitzen auf etwa 200° von den leichter flüchtigen Stoffen befreit, und dem man zur Verbilligung vorher ebenfalls erhitzte Stoffe, wie z. B. Harz, Paraffin, Ceresinrückstand usw. zusetzt.

Das Montanwachs dient auch als Bienen- oder Pflanzenwachsersatz in der Imprägnier- und Appreturtechnik. Es verhält sich ähnlich wie die genannten Wachsarten, ist billiger und emulgiert sich mit den meisten Appreturersatzmitteln, doch ist es immerhin ratsam, nur leicht verseifbare Zusatzstoffe zu wählen. Auch das Montanpech, dessen Schmelzpunkt bei etwa 70° liegt, ist für manche dieser Zwecke verwendbar. **(C. Micksch, Seifens.-Ztg. 1912, 1150.)**

Über das Torfwachs, seine Abscheidung und Untersuchung siehe **R. Zaloziecki** und **J. Hausmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1141.**

Auch aus Infusorienerde kann man mittels Toluols beträchtliche Mengen Wachs extrahieren, das chemisch dem natürlichen Erdwachs völlig gleicht. **(Chem. Z.-Bl. 1919, I, 214.)**

257. Ölschiefer, Schieferöl, Ichthyol.

Sauer, A., G. Grube, E. v. d. Burchard und O. Schmidt, Die Verwertung des Ölschiefers. Stuttgart 1920. — Neubronner, V. K., Beiträge zur Kenntnis des Schieferöles aus Württemberg. Stuttgart 1922.

Eine Anlage zur Ölschieferdestillation ist in **A. P. 1 423 716** und **1 425 074** beschrieben. Vgl. **D. R. P. 356 820.**

Über den Pyropissit siehe die eingehenden Untersuchungen von **H. Schwartz** in **Dingl. Journ. 232, 465.**

Vorkommen und Industrie des Schieferöles, die Zusammensetzung der schottischen, französischen, schwedischen, luxemburgischen und deutschen Öle, sowie deren Verarbeitung zu Schieferspiritus, Leuchtöl, Marinebrennöl, Öl für Verbrennungskraftmaschinen, für Gaswerke, ferner Schmieröl, festem Paraffin, Koks und Ammoniumsulfat ist in **Petroleum 11, 1308** beschrieben.

Über die Entwicklung der Schieferölgewinnung in Deutschland, England und Frankreich siehe den Überblick von **M. Grempe** in **Chem.-techn. Ind. 1918, 1.**

Über Schieferöle berichtet auch **A. Spiegel** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1921, 321.**

Über die württembergischen Ölschiefer und ihre Verwertung in Großgaserzeugern unter gleichzeitiger Aufarbeitung der Schlacke zu zementlosen Kunststeinen siehe **R. Mezger, Stahl u. Eisen 40, 1269.**

Die Gewinnung und Aufarbeitung der in Württemberg, Bayern, Hessen, Braunschweig vorkommenden Ölschiefer, die 5—8% Bitumen, 15—12% kohlenstoffhaltige Stoffe und 80% Wasser enthalten, schildert auch **Landsberg** in **Elektrotechn. Z. 1920, Nr. 18.** Man gewinnt z. B. bei Entgasung des Darmstädter Ölschiefers im Heißgasstrom, der die Öldämpfe mitreißt, 30 Vol.-% Gas und 6—10% Rohöl, dessen leichtere Fraktionen als Benzolersatz, die schwereren als Treibmittel dienen. Arbeitet man während des Schwelens im überhitzten Wasserdampf- oder Gasstrom, dessen Temperatur um 50° höher ist als jene des Gesteines, so vermag man die Schieferölausbeute bis zu 100% zu steigern und auch die gasförmigen Bitumen in wertvolle Schmieröle überzuführen. **(D. R. P. 321 870.)**

Nach anderen Angaben gibt 1 kg württembergischer Posidonien-Ölschiefer, der etwa 30% bituminöse Stoffe enthält, als Heizmaterial für sich jedoch wertlos ist, durch Vergasung 0,13 cbm Gas von 4000—5000 Cal. pro cbm oder bei der Destillation 70% des Bitumens als ölartige Stoffe. Die Rückstände (70% des Schiefergewichtes) haben hydraulische Eigenschaften und sind auf Kunststeine verarbeitbar. **(G. Grube, Chem. Ind. 1920, 419.)**

Schließlich geben nach einer Angabe in **Journ. f. Gasbel. 62 774** 100 kg württembergischer Ölschiefer vom Heizwert 1400—1450 Cal. und 20% Bitumengehalt beim Verschwelen 12 cbm Gas (9% Kohlenwasserstoffe, 39—40% Methan, 7—8% Kohlenoxyd, 14—15% Kohlensäure, 0,3—0,5% Sauerstoff und 15—20% Schwefelwasserstoff) neben 2 kg Teer. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist sehr unsicher, auch dann, wenn aus dem während des Prozesses entstehenden Öl durch Vercrackung noch 3 weitere Kubikmeter Gas gewonnen werden, da die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Schiefers großen Brennstoffaufwand erfordert. **(J. f. Gasbel. 62, 774.)**

Bituminöse Schiefer, die nicht mehr als 6% Teer mit 1% Paraffin, 35% Schwelwasser mit 0,3% Ammoniak und 45% Rückstand mit 80% mineralischer Bestandteile enthalten, lassen sich einer rationellen Verarbeitung nicht zuführen. **(A. Scholz, Chem.-Ztg. 36, 943.)**

Über canadischen Ölschiefer, seine Extrahierbarkeit, den Verschwelungsprozeß und besonders auch die Ammoniakgewinnung siehe **E. Graefe, Braunkohle 9, 424.**

Nach Angaben in **J. f. Gasbel. 1920, 437** sind die Verfahren der Ölschieferaufarbeitung in England durch die Konstruktion geeigneter Retorten soweit vervollkommnet, daß man pro Tonne Schiefer 130 l Rohöl erhält, das destilliert 20% Motortreiböl, 40% Leuchtöl, 30% Gasöl und 10% Heizöl gibt.

Über die Gewinnung und Verwertung von Erdöl aus ölhaltigem Schiefer siehe **M. Grempe, Seife 3, 551.**

Verfahren und Vorrichtung zur Extraktion von Ölen aus natürlich vorkommenden ölhaltigen, tonigen oder kreidigen Erden, die in einem besonderen Apparat im Kreislauf von unten nach oben mit dem Extraktionsmittel behandelt werden, sind in **D. R. P. 278 279** beschrieben.

Zur Aufarbeitung bituminöser Gesteine treibt man die Bitumen in stetigem Destillationsbetrieb ab und brennt die mineralischen Rückstände mit Zuschlägen zu hydraulischen Mörtelprodukten, wobei die erhaltene Abhitze zur Verflüssigung bzw. Verflüchtigung der Bitumina dient. **(D. R. P. 255 812.)**

Vgl.: Verfahren zur Ölgewinnung aus bituminösen Schiefern oder Tonen mit einem guten Zementausgangsmaterial als Nebenprodukt, durch stufenweise Behandlung des Gutes mit höher gespanntem Wasserdampf, der ihm das Öl, Schwefel und Ammoniak entzieht, während der Rest des verbrennungsfähigen Gutes des Rückstandes als Schwelgas gewonnen wird. **(D. R. P. 289 249.)**

Ein Verfahren zur Gewinnung von Öl aus Schiefer und anderen bituminösen Gesteinen mit Anwendung von Drehrohröfen ist in **D. R. P. 321 870** beschrieben.

Nach **Norw. P. 33 655** erhitzt man die bituminösen Schiefer mit schweren Ölen so hoch, daß sich die im Schiefer enthaltenen Kohlenwasserstoffe wohl verflüssigen, aber nicht verdampfen.

Zur Aufbereitung von Ölschiefer erhitzt man ihn im Wasserdampfstrom unter Hochdruck auf 250—450°, vermahlt die Masse in Schlagmühlen bis zur Emulgierung mit Wasser oder emulsionsbefördernden oder Öle und Bitumen lösenden Stoffen, trennt die Emulsion durch Filtration von den festen Bestandteilen ab und scheidet das Öl oder Bitumen aus der Emulsion durch Erhitzen, Ansäuern, Absetzenlassen oder Zentrifugieren. **(D. R. P. 346 459.)**

Über Schieferölgewinnung siehe auch **E. P. 153 663/1919.**

Die Aufbereitung von bituminösem Alaunerz und Vitriolerz durch Vergasung im Wassergas- oder Wasserstoffstrom ist in **D. R. P. 305 656** und **312 382** beschrieben.

Über die chemischen Bestandteile der schwefelreichen, bituminösen Teeröle (Ichthyolöl) siehe **H. Scheibler, Ber. 48, 1815.**

Die Abscheidung der Ichthyolsulfosäure aus dem sulfurierten Mineralöl von Seefeld ist in **D. R. P. 35 216** beschrieben.

Diese Ichthyolöle (schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe aus Fossilien) gewinnt man z. B. nach **D. R. P. 216 906** durch Destillation der Schiefer im luftverdünnten Raum unter Einleiten von überhitztem Wasserdampf.

Das teure, äußerst unangenehm riechende Ichthyol kann für medizinische und daher wohl auch für alle technische Zwecke durch das Thigenol ersetzt werden, das die mit Natronlauge neutralisierte 33proz. wässerige Lösung eines 10% Schwefel enthaltenden künstlich erzeugten Sulfoöles darstellt. **(P. Zelis, Pharm. Ztg. 1904, 94** u. **95.)**

Zum Reinigen von Mineralölen, besonders Schieferölen, behandelt man sie aufeinanderfolgend mit verdünnter Schwefelsäure, Alkalilauge und Aluminiumchlorid durch Erhitzen unter Druck. Das Aluminiumchlorid zerstört die Schwefelverbindungen und Verunreinigungen, die der Einwirkung der Schwefelsäure und des Alkalis entgangen sind, und man erhält auch mit sehr geringen Mengen der Agentien nach bloß zwei Destillationen vollkommen reine Produkte. **(D. R. P. 159 262.)** Vgl. **D. R. Steuart, J. Soc. Chem. Ind. 35, 774.**

258. Braunkohlenbitumenaufarbeitung.

Graefe, E., Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie, Braunkohlengruben, Braunkohlenteerschwelereien und -destillationen, Paraffin- und Kerzenfabriken sowie Ölgasanstalten. 6. Band der Laboratoriumsbücher für die chemische und verwandte Industrie. Halle 1908.

Die Gewinnung von Wachs und Harz aus Braunkohlen beschreiben **Grün** und **Ulbrich** in **Zeitschr. d. Öl- u. Fettind. 1920, 773.**

Stein- und Braunkohle verhalten sich gegenüber Schwefelsäure und Salpetersäure, von den Ausbeuten an in wasserlösliche Verbindungen überführbaren Anteilen abgesehen, vollkommen ähnlich. Die Braunkohle enthält demnach außer Mineralien, Wachsstoffen, Pflanzenharzen, Stickstoffbasen und Huminsäuren einerseits gesättigte polycyclische Sauerstoffverbindungen, die dem Hauptbestandteile der Steinkohle nahekommen und leichtzersetzliche, mit Säuren lösliche Verbindungen ergebende Stoffe. Durch Zersetzung der letzteren bei fortschreitender Verkohlung und durch Umwandlung der Wachsstoffe und Pflanzenharze in Kohlenwasserstoffe, die schließlich Asphalte ergeben, ist der Übergang von Braunkohle in Steinkohle entsprechend der Theorie von **Beroldingen** verständlich. **(J. Marcusson, Braunkohle 17, 245.)**

Die Ähnlichkeit des Bitumens mit dem Carnaubawachs läßt darauf schließen, daß es der Verwesungsrückstand wachshaltiger Pflanzen ist. Völlig vom Bitumen durch Aussehen und Eigenschaften verschieden ist der Retinit, der sich in Form bernsteinartiger, durchsichtig krystallinischer Aggregate in Kohle eingesprengt findet. **(E. Graefe, Braunkohle 1907, 217.)**

Für die Entstehung des Montanwachses aus Braunkohlenbitumen, das neben den eigentlichen Wachsstoffen je nach der Pflanzenart, aus der das Bitumen entstanden ist, bis zu 20% Harz enthält, kommen folgende Destillationsvorgänge in Betracht: Harzstoffe und Schwefelverbindungen werden zunächst zersetzt und andererseits werden die Wachsester unter Bildung freier Fettsäuren und ungesättigter Kohlenwasserstoffe gespalten. Dann treten unter Wasserabspaltung und Kohlensäureentwicklung 2 Mol. der freien Fettsäure zusammen und es bilden sich Ketone, während im Destillationsrückstand Montanpech entsteht, das aus unzersetztem Wachs, Säuren, Lactonen, Ketonen, Kohlenwasserstoffen und Asphaltstoffen besteht. **(J. Marcusson** und **H. Smelkus, Chem.-Ztg. 1917, 129** u. **150.)**

Durch Extraktion bituminöser Braunkohle oder Verschwelung mit auf 250° überhitztem Wasserdampf, erhält man 7—10% des Kohlengewichtes Bitumen, das bei der folgenden Destillation bei mehr als 300° im überhitzten Wasserdampfstrom das wachsgelbe, hochschmelzende, krystallinische Montanwachs liefert. Das gereinigte, bei 70° schmelzende Produkt wird zum

Unterschied vom Paraffin durch Alkalien leicht gespalten und durch konzentrierte Schwefelsäure völlig verkohlt. Durch alkalische Verseifung erhält man ein wasserlösliches, aus Alkohol krystallisierbares Kalisalz der Montansäure, die, in Freiheit gesetzt und gereinigt, bei 80° schmilzt. Daneben bleibt in Alkali unlöslich ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, der gereinigt bei 60° schmilzt. Beide Stoffe liefern Kerzenmaterial, sie sind auch beide durch einfache Destillation in Paraffin und Mineralöle zerlegbar. **(D. R. P. 101 373.)** Nach dem Zusatzpatent unterwirft man das Bitumen einer einmaligen Destillation mit überhitztem Wasserdampf oder im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom im Vakuum von etwa 10 mm Quecksilber, wobei das Montanwachs unzersetzt überdestilliert. **(D. R. P. 116 453.)**

Zur Gewinnung des Braunkohlenbitumens extrahiert man die bituminöse Kohle, die von früheren Fundstätten als Pyropissit bis zu 70%, heute jedoch durchschnittlich nur noch einen Gehalt von 8—15% Bitumen zeigt, mit Benzol, und erhält das Produkt dann als dunkelbraune, spröde Masse von muscheligem Bruch und dem Schmelzpunkt 80—90°. Da das Bitumen freie Säuren und deren Ester mit hochmolekularen Alkoholen enthält, ist es ein Wachs, dessen stets vorhandener Aschengehalt von Kalk, Magnesia und Tonerde herrührt, an die die Wachssäuren zum Teil gebunden sind. Bei der Destillation gibt das Bitumen zwar neben Ölen Paraffin, doch würde sich dessen Herstellung auf diesem Wege nicht lohnen, da kaum 50% des festen Kohlenwasserstoffes gewonnen werden. Es wird darum fast ausschließlich zur Herstellung von Montanwachs (s. o. die Arbeit von **E. von Boyen**), ferner aber auch als Zusatz zu Phonographenwalzenmassen, Schuhcreme und Lack verwendet. **(E. Graefe,** s. o.**)**

Zur Gewinnung von wachsartigen Produkten aus Braunkohle extrahiert man sie, wenn sie, bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von 25% vorgetrocknet ist, mit einem Gemisch von Benzol und alkoholartigen Lösungsmitteln, z. B. Acetonöl, das eine wesentlich höhere Lösungsfähigkeit für die Wachsstoffe besitzt, als das übliche Benzol-Spiritusgemisch und auch höher siedet, als das Bitumen schmilzt. **(D. R. P. 325 165.)**

Nach **D. R. P. 337 687** verrührt man zur Gewinnung von Montanwachs 20 kg bitumenhaltige grubenfeuchte, vorgemahlene Braunkohle mit 100 l Wasser und schlägt die Mischung unter Erhitzen auf 90—100° so lange in einer Schlagmühle, bis eine disperse Suspension erhalten ist. Hierauf geht man mit der Masse durch eine Filterpresse und läßt die so erhaltene Braunkohlen-Bitumenemulsion unter Zusatz von 0,1—3% starker Säure zur Abscheidung der Kolloidsubstanz einige Stunden heiß stehen; die so entstehende klare wässerige Lösung wird abgezogen, und der Schlamm zur Entfernung der wasserlöslichen Säuren und Salze abgenutscht. Aus dem zurückgebliebenen Schlamm läßt sich das Rohmontanwachs auf verschiedene Weise gewinnen.

259. Montanwachs-Lösungsextraktion.

In **Chem. Apparatur 3, 1 u. 13** bringt **R. Matthiae** zu Schluß seiner Ausführungen über Braunkohlenbitumenextraktion eine Rentabilitätsberechnung für eine täglich 500 hl Kohle verarbeitende Extraktionsanlage.

Zur Gewinnung von Montanwachs aus bituminösen Braunkohlen trocknet man diese in Tellertrockenapparaten bis zu einem Gehalt von 4—6% Wasser ein, entstaubt die Kohle im 1,0—1,5 mm-Maschensieb und extrahiert das Material mit Benzol. Die Benzollösung wird dann in stehenden zylindrischen Destillatoren mit eingebauter Heizschlange in mit einem Wasserabscheider verbundenen Kondensator verdampft, wobei man zur Dampferzeugung 50—70% der ausgelaugten Kohlen verbraucht und $1^1/_2$% des Benzols verliert. Man erhält als Benzolrückstand ein tiefschwarzes, glänzendes Material, das bei größerem Wassergehalt braun bis gelbbraun ist und je nach dem Harzgehalt, der 15—40% beträgt, zwischen 72 und 84° schmilzt. Das Harz kann man dem Montanwachs durch kaltes Benzol entziehen. Dieses Extraktionsprodukt der Braunkohlen besteht im wesentlichen aus hochmolekularen, nur schwierig verseifbaren Estern, deren Zerlegung nur bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilauge unter Zusatz von Benzol als Lösungsmittel für das Montanwachs gelingt. **(J. Marcusson, Chem. Rev. 1908, 193.)**

Grundbedingung für die wirtschaftliche Extraktion der bituminösen Braunkohlen mit Benzol ist die Vortrocknung der Kohlen, da sie sonst bis zu 70% des Bitumens festhalten, das erst beim Schwelen oder bei der Extraktion unter hohem Druck und bei hoher Temperatur abgegeben wird. Zur Trennung der eigentlichen Wachsstoffe von etwa 25% harzartiger Anteile, die in dem Extraktionsgut enthalten sind, eignet sich unter allen Verfahren am besten die Destillation mit Wasserdampf im Vakuum, doch geht auch dieser Prozeß nicht ohne hohe Verluste ab. Während des Destillierens zersetzen sich die Harzstoffe in Schwefelverbindungen, die Wachsester erfahren eine Spaltung in ungesättigte Kohlenwasserstoffe und freie Fettsäure, von der 2 Mol. unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure und Bildung von Ketonen zusammentreten und schließlich erfolgt die Bildung der Pechstoffe. **(J. Marcusson, Chem.-techn. Wochenschr. 1918, 78 u. 89.)**

Wenn man die Braunkohle bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von höchstens 25% vortrocknet und sodann mit einem Gemisch von Alkohol und Benzol extrahiert, so kann man die Ausbeute im Vergleich zu jener beim Arbeiten mit Benzol allein um 50% erhöhen und die Kohle praktisch erschöpfend vom Montanwachs befreien. **(D. R. P. 305 349.)**

Durch Extraktion der Braunkohle unter Druck bei erhöhter Temperatur erhält man wesentlich gesteigerte Ausbeuten an Montanwachs. Als Extraktionsmittel dienten hierbei Benzol oder flüssiges Schwefeldioxyd. **(Ber. 49, 1460.)** Während z. B. eine sächsisch-thüringische Kohle

bei 80° 11% Montanwachs liefert, gewinnt man bei 260° unter 60 Atm. Druck 25% eines harten, spröden, bei 67,5° erweichenden Produktes. Neubildungen benzollöslicher Stoffe finden nicht statt. Es ist durch diese Feststellung von **F. Fischer** und **W. Schneider** nachgewiesen, daß die Braunkohle doppelt soviel Montanwachs enthält, als man bisher annahm, woraus sich erklärt, daß die extrahierte Kohle beim Verschwelen noch immer viel, allerdings zum Teil aus der Kohlensubstanz stammenden Teer liefert. **(Braunkohle 1916, 285.)**

Durch folgeweise Extraktion von Braunkohle mit Benzol zuerst bei 70—75°, dann bei 250 bis 260° und schließlich mit siedender verdünnter Natronlauge gelingt es zwei verschiedene Bitumenprodukte, die weiter mit Äther und Alkohol in Montanharz und Montanwachs zerlegbar sind, ferner Huminsäuren und einen Kohlenrückstand zu erhalten. In einer ausführlichen Arbeit legen **W. Schneider** und **O. Jantsch** die Resultate dieser Extraktionsversuche nieder und ziehen aus ihnen Schlüsse über die bei der Bildung der Braunkohle aus Pflanzenmaterial vor sich gegangenen Prozesse. **(Kohleforschungsabhandl. 1919, 825.)**

Der Braunkohlenteer enthält sehr große Mengen zähflüssiger Öle, die nur unter besonders niedrigem Druck unzersetzt flüchtig sind, sonst aber wegen ihrer Unbeständigkeit gegen Temperaturen von über 260° in Gas und dünnflüssiges Mineralöl zersetzt werden. **E. Erdmann** empfiehlt daher den mit dem doppelten Volumen Aceton verrührten Teer auf 0° abzukühlen, so daß man noch 1,5% Weichparaffin erhält. Nach Entfernung des Acetons aus der Teerlösung destilliert man den Rückstand mit überhitztem Wasserdampf und erhält so als Destillat ein Treiböl und im Rückstand Schmieröle von hoher Viscosität. **(Braunkohle 1919, 425 u. 435.)**

Zur Gewinnung von Montanwachs aus Braunkohle trocknet man diese bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von höchstens 25% und extrahiert dann mit einem Gemisch von Benzol und Acetonöl. Durch die Beimischung dieser methylalkoholhaltigen Holzgeistöle wird die Ausbeute im Durchschnitt auf 158% gesteigert. **(D. R. P. 325 165.)**

Die Verwendung von Trichloräthylen als Extraktionsmittel an Stelle des Benzins in der Ceresinfabrikation befürwortet **B. Lach** in **Chem.-Ztg. 1913, 1394 ff.**

260. Montanwachsreinigung: Dampf oder Lösungsmittel (Bleicherden).

Über die färbenden Bestandteile des Montanwachses schreiben **J. Marcusson** und **H. Smelkus** in **Chem.-Ztg. 1922, 701.**

Die Reinigung von Ozokerit durch Destillation mit 283° heißem Wasserdampf nach **Cogniet** und die Reinigung mit Schwefelsäure, dann mit kohlensaurem Barit und mit Ätznatron nach **Pilsticker** ist in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1877, 1044** beschrieben.

Über die Reinigung des Montanwachses aus Pyropissit durch Dampfdestillation bzw. Behandlung des Bitumendestillates mit Benzin und Entfärbungsmitteln siehe **E. v. Boyen, Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 1110.**

Nach **D. R. P. 9291** behandelt man das Erdwachs zur Bleichung mit Tonerde-, Eisenoxyd-, Manganoxyd- oder Magnesiahydrat, nach **D. R. P. 9110** in Schwefelkohlenstofflösung mit Knochenkohle oder mit dem schwarzen Rückstand der Blutlaugensalzfabriken.

Besser als Blutlaugensalzrückstände eignen sich zur Entfärbung von Ozokerit nach **R. Zaloziecki, Dingl. Journ. 265, 117 u. 178,** Aluminiumsilicat oder Mangansilicat, auch „Frankonit", „Tonsil" und andere Entfärbungspräparate. Statt des Benzins wird wohl auch vielfach Trichloräthylen als Extraktionsmittel in verbleiten Apparaten angewandt. Vgl. **B. Lach, Chem.-Ztg. 37, 573.**

Über Bleichung von Erdwachs im geschmolzenen Zustande mit der dreifachen Gewichtsmenge Tierkohle siehe **F. Redel, Industrieblätter 1879, 281.**

Nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1882, 1070** wäscht man Erdwachs zu seiner Bleichung, nachdem man es mit 5% Schwefelnatrium erwärmt hat, mit Wasser, erhitzt dann mit 20% Amylalkohols läßt einige Zeit stehen und preßt ab.

Zum Bleichen von Ozokerit schmilzt man das rohe Erdwachs nach **D. R. P. 27 316** zunächst mit 70° warmem Wasser und destilliert den von den Verunreinigungen abgegossenen Ozokerit unter Zusatz von 5—15% Schwefelblüte mit überhitztem Dampf, ähnlich wie man bei der Stearinfabrikation verfährt. Zur letzten Reinigung wird das erhaltene helle Produkt bei etwa 70° geschmolzen und mit 20% Amylalkohol versetzt, worauf man erkalten läßt, hydraulisch abpreßt, nochmals schmilzt, 4 Stunden lang mit Knochenkohle verrührt und schließlich über Knochenkohle filtriert.

Zur Braunkohlenbitumenaufarbeitung wird das wie üblich von den in ihm enthaltenen 15—25% Harz befreite Bitumen im Vakuum mit überhitztem Wasserdampf bei einer allmählich von 200—500° zu steigernden Temperatur destilliert. Man erhält aus 100 Tl. Rohmaterial neben 5—10 Tl. schwarzglänzendem Pech 65—75 Tl. Destillat, das bei weiterer Reinigung ein weißes, geruch- und geschmackloses Wachs vom Schmelzpunkt 80—85° ergibt. Ebenso gewinnt man aus dem Harz durch Destillation 13—20 kg geruch- und geschmackloses Produkt und 2—7 Tl. weichen, auf Paraffin verarbeitbaren Rückstand. **(D. R. P. 260 697.)**

Zur Extraktion von Montanwachs oder Asphalt verwendet man das Naphthalin, das wegen seiner Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen und dem niedrigen Schmelzpunkt von 80° verhältnismäßig leicht aus den gewonnenen Lösungen entfernt werden kann. Man braucht nicht in geschlossenen Gefäßen zu arbeiten, es genügt wegen des hohen Naphthalinsiedepunktes Atmosphärendruck.

Nach erfolgter Extraktion wird das Naphthalin mit überhitztem Dampf abgeblasen. **(D. R. P. 204 256.)**

Die schwere Angreifbarkeit der zu reinigenden oder zu trennenden Harz-Wachsgemenge, z. B. durch Benzol, wird nach **D. R. P. 257 060** dadurch vermieden, daß man beispielsweise das Rohbitumen etwa 1 Stunde mit der fünffachen Menge kochenden Wassers verrührt, wodurch die Substanz in feine, durch das Benzol leicht angreifbare Form verteilt wird. Das Verfahren kann auch zur Entfernung der in manchen Montanwachsen enthaltenen Harze verwendet werden, dadurch, daß man nach vollzogener Volumvergößerung und erzielter feinster Verteilung kohlensaure oder andere harzlösende Salze der Alkalien zusetzt und die so erzielte Harzlösung mit Wasser auslaugt. Die Harz-, Wachs- oder Asphaltkörper werden so in feinpulverigster Form erhalten, ohne daß, wie es bei Anwendung konzentrierter Säuren geschieht, Umwandlung in andere Körper eintritt.

Zur Reinigung von Braunkohlenbitumen entharzt man das Rohmaterial zunächst mittels Benzins oder ähnlicher Lösungsmittel und erhält so 15—25% eines rotbraunen, bei 50—60° erweichenden Harzes, worauf man den Rückstand völlig in heißem Benzin löst, die Lösung mit starker Schwefelsäure oder Oleum siedet, Tierkohle und dann zur weiteren Entfärbung Floridaerde oder Aluminiummagnesiumhydrosilicat hinzufügt, die Säure durch Einleiten von Ammoniak abstumpft und schließlich das Lösungsmittel abdampft. Man erhält so ein gelbes, nach Wiederholung des Verfahrens weißes, sprödes Wachs, das bei 82—85° erstarrt. **(D. R. P. 216 281.)**

261. Montanwachsreinigung mit Säuren. Montanwachsverseifung.

Um Bitumen, Ozokerit und andere bei gewöhnlicher Temperatur feste Kohlenwasserstoffe zu reinigen, leitet man unter stetem Umrühren gasförmige Salzsäure in die geschmolzene Masse. **(D. Ind.-Ztg. 1878, Nr. 3.)**

Zur Reinigung von Erdwachs erwärmt man das Rohmaterial nach **H. Goldhammer, Org. f. Öl- u. Fettst. 1882, Nr. 3**, zunächst auf 180°, um es von Wasser und Fremdstoffen zu befreien, und erhitzt es dann zur Aufhellung der Farbe mit konzentrierter Schwefelsäure auf eine Temperatur von höchstens 200°. Schließlich behandelt man die noch immer schlechtfiltrierende zwar nicht mehr braungrün, aber doch noch unansehnlich gefärbte Masse mit Fullererde oder mit Rückständen der Blutlaugensalzfabrikation, filtriert und preßt aus. Zum Färben des so erhaltenen erstklassigen, fast schneeweißen Erdwachses (man kennt etwa zehn verschieden gefärbte Handelsprodukte) verwendet man meistens Teerfarbstoffe, besonders Sudan, Chinolingelb, Bismarckbraun usw., insbesondere Farbstoffe, die dem Material den Orangeton verleihen, wie er für die Fabrikation von Bohnerwachs gewünscht wird. Vgl. **H. Perutz, Dingl. Journ. 243, 320.**

Die Aufarbeitung des Erdwachses mittels konzentrierter Schwefelsäure, Neutralisation des Destillates und Weiterverarbeitung mit Ätzkalilauge zwecks Abscheidung des Paraffins beschreibt **R. Günsberg** schon in **Pharm. Zentrh. 1867, Nr. 12.**

Zur Reinigung von Erdwachs wird es nach **D. R. P. 83 971** bei 120° in geschmolzenem Zustande in einer geeigneten Mischzentrifuge mit etwa 10% konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Hierbei trennen sich die schweren Schwefelsäureharze von der leichteren Flüssigkeit, die den vom Asphalt befreiten Ozokerit enthält; dieser wird evtl. noch einmal mit 5% Schwefelsäure emulgiert und ebenso weiterbehandelt. Oder man emulgiert 160—200° heißes Erdwachs und 10—15% gleichzeitig zufließende Schwefelsäure in einem Kessel, erhitzt bis zur völligen Zerstörung der Schwefelsäure und Entfernung der schwefligen Säure und zieht die gereinigte Erdwachsschmelze von dem kohligen Asphaltrückstand ab. Das gereinigte Erdwachs wird dann wie üblich mit Entfärbungspulvern behandelt.

Zur Reinigung von rohem Montanwachs (nach Entfernung des Neutralharzes mit Äther) behandelt man es mit 50proz. konzentrierter Schwefelsäure bei 160°, sodann mit 50proz. Oleum bei 200°. Das Reaktionsprodukt wird mit 50% Aluminiumhydrosilicat gemischt, worauf man das Wachs in bekannter Weise mit Benzin oder Benzol extrahiert. Die Asphaltsubstanz wird vollständig zerstört, während die wachsartigen Stoffe nur wenig angegriffen werden. **(D. R. P. 254 701.)**

Über die Reinigung der bei der Torf- und Kohlenschwelung als Nebenprodukte erhaltbaren montanwachsartigen Körper mit Schwefelsäure s. [82].

Zur Reinigung von rohem Montanwachs löst man es in einem Verdünnungsmittel, verseift mit alkoholischem Ätzalkali und erhitzt nach der Trennung von den verseiften Bestandteilen in geschmolzenem Zustande mit konzentrierter Schwefelsäure auf höchstens Wasserbadtemperatur. Man erhält bei der Verseifung eine obere Schicht der Wachsalkohole, die mit Schwefelsäure behandelt werden, und eine untere Seifenlösung, aus der man beim Ansäuern braune bis schwarze, harte und glänzende Asphalt- und Harzstoffe abscheidet, die sich zur Herstellung von Phonographenwalzen, Isoliermitteln oder Schuhcreme eignen. **(D. R. P. 220 050.)**

Zum Reinigen von Montanwachs erhitzt man es evtl. wiederholt mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2—1,4, behandelt das nachträglich gewaschene, zum Schmelzen erhitzte Produkt mit Bleichlauge, trennt die ausgeschiedenen asphaltartigen Körper mechanisch ab und erhält so in einer Ausbeute von 70% ein Produkt, das als Ersatz für Ceresin oder Carnaubawachs dienen kann. **(D. R. P. 207 488.)**

Nach **D. R. P. 237 012** reinigt und entfärbt man das mit Salpetersäure vorbehandelte rohe Erdwachs mit Paraffin, Schwefelsäure und Entfärbungspulver oder besser noch nach Zusatz **D. R. P. 247 357** mit Paraffin allein, wodurch das rotbraune, unlösliche Harz ausgefällt wird, während das Gemisch von Wachs und Paraffin die obenstehende, hell orange gefärbte Flüssigkeit bildet, die abgezogen wird. Zur Trennung des Paraffins von dem aufgenommenen Wachs preßt man entweder mit einem Druck von 50—100 Atm. bei 55—60° das niedrig schmelzende Paraffin aus oder extrahiert es mit organischen Lösungsmitteln vom Siedepunkt etwa 60°. Die Wachssubstanz selbst wird von der Salpetersäure nicht angegriffen, wohl aber das vorhandene Harz, das während der Oxydation nur teilweise zur Abscheidung gelangt und aus dem Produkt mit Paraffin (50%) und Schwefelsäure in der Menge von 30%, ferner durch folgende Behandlung mit Entfärbungspulver bzw. nach dem Zusatzpatent auch mit Paraffin allein entfernt wird. In letzterem Falle ist die weitere Reinigung mit Schwefelsäure und Entfärbungspulver nur nötig, wenn völlig weißes Wachs gewünscht wird.

Zur Reinigung von Braunkohlenbitumen verschmilzt man es mit der gleichen oder mehrfachen Menge Paraffin vom Schmelzpunkt 50° und kann diese Schmelze dann schon mit 10 bis 20% Entfärbungspulver in eine gelbe, klar und schnell filtrierende Masse überführen, während sonst auch 100% des Entfärbungspulvers nur eine dunkelgelbe Ware erzeugen. Noch heller, bis schließlich farblos, wird das Bitumen-Paraffingemenge, wenn man eine Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure einschaltet und dann entfärbt. Man erhitzt also z. B. 30 Tl. Bitumen, 70 Tl. Paraffin und 10—20% Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Oleum auf 160—200°, vermischt nach Verschwinden der schwefligen Säure mit 10—20% Entfärbungspulver und entfernt aus dem reinen Produkt das Paraffin wie üblich durch heißes Pressen. **(D. R. P. 202 909.)**

Zur Verseifung von Erdwachs und zur gleichzeitigen Bleichung der entstandenen Seife erhitzt man 200 Tl. des schwarzbraunen Rohstoffes mit 600 Vol.-Tl. Normal-Sodalösung unter kräftigem Rühren und gleichzeitigem Durchleiten von auf 30 Atm. verdichteter Luft 4 Stunden auf 160°. Das Produkt ist hellgelb, halbstarr und gibt, mit Säure in der Wärme zerlegt, eine ebenfalls hellgefärbte wachs- bis harzartige Masse. **(D. R. P. 334 155.)**

Zur Gewinnung fester Kolloide aus rohem Erdwachs erhitzt man es mit geringen Mengen fester oder konzentriert gelöster Ätzalkalien evtl. unter Druck im geschlossenen Gefäß, bis sich das Endprodukt in flüssigen Kohlenwasserstoffen kolloidal löst. **(D. R. P. 350 622 und 352 506.)**

Asphalt, Teer, Pech.

262. Literatur und Allgemeines über Naturasphalt. Asphaltmastix.

Deutschl. Asphalt (-Walkerde) 1/2 1914 E.: 76 438; A.: (m. a.) 91 143 dz.
Deutschl. Asphalt (-stein) 1/2 1914 E.: 595051; A.: 67 315 dz.
Deutschl. Asphalt (-mastix, -Kitt u. a.) 1/2 1914 E.: 20 827; A.: 212 265 dz.

Meyn, Der Asphalt. Halle 1872. — Kayser, Untersuchungen über natürliche Asphalte. Nürnberg 1870. — Luhmann, Fabrikation der Dachpappe usw. Wien und Leipzig. — Swoboda, J., Der Asphalt und seine Verwendung. Hamburg und Leipzig 1904. — Lindenberg, F. Die Asphaltindustrie. Wien und Leipzig 1907. — Köhler, H., und E. Graefe, Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte. Braunschweig 1913. — Friese, W., Die Asphalt- und Teerindustrie. Hannover 1908. — Marcusson, J., H. Burchartz und G. Dalén, Die natürlichen und künstlichen Asphalte, ihre Gewinnung, Verwendung, Zusammensetzung und Untersuchung. Leipzig 1921. Ferner die Sammelwerke von Lunge-Köhler, Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks, Braunschweig 1900; H. Höfer, W. Scheithauer, A. Veith, J. Berlinerblau über Erdöl, Ozokerit usw. Siehe auch die einzelnen Kapitel: bei Metall-(Eisen-)lacken, Anstrichmassen, Reproduktionstechnik, Isoliermaterial usw.

Über die chemische Zusammensetzung und Untersuchung der natürlichen und künstlichen Asphalte, letztere aus Stein- und Braunkohlenteerrückständen, Fettpech und Erdölrückständen, siehe **J. Marcusson, Mitt. v. Materialprüfungsamt 30, 77.**

Unter Asphalt-Bitumen („Goudron minéral") versteht man das natürliche, aus Asphaltsteinen gewonnene Bitumen. — Vgl. **[225].**

Die Gewinnung von Trinidadasphalt, der 39% lösliches Bitumen, 32% Mineralsubstanz und 29% Wasser enthält, beschreibt **E. Graefe** in **Chem. Ind. 35, 175.**

Zur Trennung des Asphaltverbindungen von Gangart erhitzt man das Material mit Wasser bis die Asphaltverbindungen an die Oberfläche steigen, steigert die Temperatur dann auf 120°, wobei die Asphaltmasse schmilzt und nach dem Erkalten abgehoben werden kann, während die Gangart zu Boden sinkt. **(A. P. 1 190 688.)**

Über die vielseitige Verwendbarkeit des natürlichen und künstlichen Asphaltes für Guß- und Stampfzwecke als Straßenbaumaterial, zum Vergießen von Pflastersteinfugen, zum Abdichten keramischer Rohrmuffen, zur Isolierung gegen Feuchtigkeit, als Asphalt-Vergußmörtel, Goudronanstrich, zur Bereitung von Lacken, Anstrichfarben, Holzzement und Dachpappe berichtet **O. Rausch** in **Bitumen 1918, 13, 19, 26 u. 34.**

Asphaltstein ist unschmelzbar, man muß dem gewöhnlichen Asphaltpulver daher leicht schmelzbares, mineralisches Bitumen zusetzen, um ihn für Gußasphaltarbeiten verwenden zu können. Asphaltpulver und Goudron geben verschmolzen den Asphaltmastix, der in Broten in den Handel kommt und zur Herstellung gegossener Asphaltarbeiten, als Fußbodenbelag u. dgl. dient.

Nach **E. P. 13 662/1885** erhält man eine solche Masse durch Verkneten von 70—80 Tl. ungebranntem Kalk oder feinem Sand mit 20—30 Tl. eines verschmolzenen Gemenges von 80 Tl. Trinidadasphalt und 20 Tl. Petroleumgoudron. Weitere Vorschriften zur Herstellung von Gußasphaltmassen finden sich in **F. P. 210 371, D. R. P. 139 610** und **33 101.**

Nach **E. P. 158 674/1919** erhält man einen Asphaltzement durch Mischen von 45% heißem Asphalt, 55% Kalk, etwas Leinöl und Sand, den man der Masse vor dem Gebrauch zusetzt.

In **Farbe und Lack 1919, 5** wird empfohlen das Schmelzen von Asphalt, Tauchlack und ähnlichen Stoffen nicht wie bisher in Öfen oder Kesseln, die von überhitztem Dampf umspült werden, oder in Ölbädern zu vollziehen, sondern überhitztes Wasser zu verwenden, mit dem man jede gewünschte Temperatur bei voller Ausnützung der Heizfläche erzielt. Heißwasserheizapparate unterliegen überdies keiner Anmeldepflicht.

Zur Herstellung von Asphaltmastix aus natürlichem Rohasphalt erhitzt man das Ausgangsmaterial, um den vorhandenen Schwefel nutzbar zu machen, mit 15—20% Leinöl, Fischöl, Erdöl oder einem anderen schwefelaufnehmenden Mittel und raffiniert wie üblich zum Zwecke der Wasseraustreibung und Verflüchtigung anderer Nebenbestandteile weiter. Die Ölform des Zusatzmittels ist insofern günstig, als es dann zugleich allein oder nach weiterem Zusatz geeigneter Öle als Verflüssigungsmittel dient. Man erhält einen Asphalt, der sich durch besondere Zähigkeit und Elastizität auszeichnet. **(D. R. P. 294 046.)**

Gute Asphaltklebemassen zur Abdichtung von Mauerwerk gegen Feuchtigkeit sollen neben Steinkohlenteerpech etwa 25% Trinidadasphalt enthalten. **(J. Marcusson, Mitt. d. Materialprüfungsamt 32, 419.)**

Die gegen Mörtelfeuchtigkeit undurchdringlichen Asphaltisolierungs- und Asphaltfußbödenmassen müssen zäh genug sein, um nicht unter dem Druck der Mauerlast oder in der Sonnenwärme aus den Fugen zu quellen. Man setzt dem natürlichen Asphalt daher nur 4—7% besten Goudron aus Mineralteer oder amerikanischem Paraffinasphalt, ohne Steinkohlen- oder Braunkohlenteerprodukte als Flußmittel zu und vermeidet bei Isolierschichten den Zusatz von Kies oder Sand vollständig. Letzteren kann man dagegen den für Fußbodenbelege bestimmten Asphaltmassen zu 50% zusetzen, doch muß der Kies vorher gesiebt, gewaschen, getrocknet und erwärmt werden. **(Bitumen 1918, 2.)**

263. Naturasphaltverarbeitung. — Lederbitumen.

Nach **E. P. 7343/1904** stellt man den sog. Muffenasphalt her durch inniges Vermahlen von 10% Asphalt und 10% Füll- und Bindestoffen mit 80% gemahlener Schlacke, wie überhaupt (vgl. auch **D. R. P. 173 147** und die anderen Patente) der natürliche und künstliche Asphalt niemals rein, sondern, je nach dem Verwendungszweck, mit verschiedenen Zusätzen verschmolzen verarbeitet wird. Siehe die ausführlichen Arbeiten von **A. Unna, D. Bauztg. 1897, Nr. 44** und **W. H. Lindley, Tonind.-Ztg. 1892, Nr. 16.**

Nach **Schwed. P. 23 415/1906** mischt man zur Herstellung von Blöcken oder Platten aus plastischem Material, Asphaltpulver mit Kork oder Sägemehl und erhitzt unter beständigem Rühren auf 130—150°, wodurch man eine von flüchtigen Ölen freie, homogene Masse erhält, die man zwischen 100 und 125° in Formen preßt.

Zur Herstellung trennbarer Asphalt-Zementplatten preßt man eine Asphalt- und eine Zementplatte mit zwischengelegter elastisch bleibender Asphaltklebschicht unter Druck zusammen. **(D. R. P. 146 289.)** Nach einer Ausführungsform des Verfahrens vereinigt man die unter verschiedenem Druck gepreßten Plattenteile ohne Anwendung eines Klebemittels in der Weise, daß man die frischgepreßte, noch erdfeuchte Zementplatte mit Steinchen bestreut, die noch warme nachgiebige Asphaltplatte auflegt und beide unter kräftigem Druck vereinigt. **(D. R. P. 168 720.)**

Über Herstellung von Gußasphaltplatten und asphaltähnlichen Massen siehe **D. R. P. 125 734** und **127 165.**

Zur Herstellung von Gußasphaltbroten, -steinen oder -platten breitet man den flüssigen Asphalt in einer flachen Schale in der gewünschten Höhe aus, läßt etwas abkühlen und drückt sodann Blechformen in die Masse, die mit Kalkmilch oder nach dem Zusatzpatent besser mit einer Lösung hygroskopischer Salze überzogen werden, so daß das Auseinanderbringen der Brote nach dem Erstarren ohne Gesundheitsschädigung der Arbeiter erleichtert wird. **(D. R. P. 235 868** und **237 727.)**

Um Bitumen (Asphaltplatten) oder dgl. widerstandsfähiger gegen Wärme, Kälte und Abnutzung zu machen, setzt man der Masse rohe, gekochte oder geglühte Knochen zu, die von dem Asphalt durchdrungen werden und den Zusammenhalt der zähen Masse bewirken. **(D. R. P. 107 947.)**

Ein zur Pflasterung und für andere Zwecke geeignetes Material, das sich auch zur Verkleidung von Terrassen, Kellern, Ställen, ferner als Lawn-Tennisboden eignet, imprägniert man 100 Tl. Asphaltpulver mit 4—8 l einer 1—2 proz. Kautschuk-, Erdöl- oder Benzinlösung, verknetet die

Masse und breitet sie nach etwa halbstündiger Ruhe gleichmäßig auf gut trockenem Kalk- oder Zementbeton aus. Die durch Stampfen verdichtete Masse wird, wenn sie fest geworden ist, mit einer 2—300 kg schweren Walze, und ehe sie dem Fahrverkehr übergeben wird, mit einer zehnmal schwereren Walze niedergewalzt. **(D. R. P. 116 126.)**

Zur Gewinnung einer schwer schmelzbaren Masse aus Asphalt unterwirft man natürlichen Asphalt der trockenen Destillation, die unterbrochen wird, ehe die Abscheidung von Kohle beginnt, und erhält so ein Produkt, das erst bei etwa 180° schmilzt und dabei doch durch andauerndes Erhitzen mit Benzin unter Rückfluß vollständig in Lösung übergeführt werden kann. Das Verfahren beruht auf der Entfernung von etwa 10% flüchtigen Stoffen, die den Schmelzpunkt des Produktes herabsetzen. **(D. R. P. 110 302.)**

Über das Härten von Asphalt mit Anthracen und Kalkpulver siehe **D. R. P. 174 249**; vgl. **[98]**.

Zur Herstellung von Asphaltkalkstein trägt man in die verdünnte wässerige Emulsion bitumenhaltiger Stoffe Kalksteinpulver ein, entfernt die klare Wasserschicht, formt den Schlamm, trocknet die Formlinge und erhitzt sie sodann auf 150—200°. Besonders gut formbar sind Emulsionen des Bitumens mit Natronsalzen der Tran- und der Ricinolsulfosäuren **(D. R. P. 312 085.)**

Nach einem Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1917, 221** kann man die Festigkeit des Asphaltes und seine Widerstandsfähigkeit gegen Druck wesentlich erhöhen, wenn man ihm 1—2% einer aus 1 Tl. hochdispersem Ton und 3 Tl. Wasser bereiteten Paste zusetzt.

Zur Herabsetzung der Fließtemperaturen von Asphalten um etwa 30° setzt man ihnen nach **D. R. P. 325 780** 0,5—1% Fuselöl zu. Diese Flüssigkeiten eignen sich dann als Imprägniermittel oder Kautschuklösungsersatz.

Zur Herstellung von Lederbitumen, das sich als Zusatz oder Ersatz des Stampfasphaltes für Straßenbelag eignet, mischt man Ledermehl mit künstlichem oder natürlichem Bitumen evtl. unter Zusatz von chemisch gelöstem und aus der Lösung gefälltem Leder und bindet die gemahlene Masse mit Zement. Nach dem Zusatzpatent tränkt man Lederfasern mit flüssigen Asphaltstoffen, vermischt mit natürlichem oder chemisch gefälltem Ledermehl und Bitumen oder mit einer Emulsion von Bitumen, Ton und chemisch gefälltem Lederbrei und erhält so, besonders im letzteren Falle eine gegen höhere Temperatur widerstandsfähige Masse, die man auf die aus Stampfasphalt bereitete Fahrbahn als obere Schicht aufträgt. **(D. R. P. 293 871 und 294 050.)** Nach dem Zusatzpatent tränkt man die Lederfasern mit Öl und bindet sie dann mit feinen Lederfäserchen, weichem Ledermehl und Bitumen unter Zusatz feiner Späne aus Weichmetall, wodurch die Elastizität, Reißfestigkeit und Weichheit des Lederbitumens gesteigert wird. **(D. R. P. 297 834.)** Nach dem weiteren Zusatzpatent werden die Lederabfälle zuerst mit Alkalien erweicht, dann ausgelaugt, getrocknet, mit Öl oder asphaltartigen Stoffen getränkt, mit Bitumen und Ledermehl vermengt und durch Pressung verbunden. **(D. R. P. 301 159.)**

264. Kunstasphalt aus Teer, Harz, Pech.

Die künstlichen Peche und Asphalte bespricht **E. J. Fischer** in **Kunststoffe 1, 421, 447** u. **471.**

Über Untersuchung und Unterscheidung der verschiedenen Asphaltsorten siehe **J. Marcusson, Kunststoffe 5, 75 ff.**

Die wichtigsten Kunstasphalte werden unter Zuhilfenahme von Steinkohlen- und Braunkohlenteerpech, Erdölpech und Fettpech hergestellt. So erhält man z. B., wenn man Braunkohlenteer mit 66grädiger Schwefelsäure und dann mit 38grädiger Natronlauge vorreinigt und schließlich wiederholt destilliert, neben Paraffinmassen, Ölen, Koks usw. asphaltartige Produkte. Trotz der guten Eigenschaften, die der künstliche Asphalt für manche Verwendungsgebiete besitzt, kann er für Stampf- oder Gußarbeiten das Naturprodukt nicht ersetzen (wenn man von den aus Erdölrückständen gewonnenen Produkten absieht, die dem natürlichen Asphalt völlig gleichen). Ebenso können dauerhafte Lacke und Firnisse nur mit Naturasphalt hergestellt werden; immerhin dient Kunstasphalt den verschiedensten Zwecken, z. B. zur Bereitung billiger Eisenlacke; die feineren Sorten finden an Stelle der natürlichen Produkte auch in der Photographie und Metallätzung Verwendung. Siehe die betreffenden Kapitel.

Zur Gewinnung von künstlichem Asphalt verrührt man völlig wasserfreien Teer mit gebranntem Kalk und etwa 5% Eisenoxyd, Alkalisilicat oder Kaliumsulfat oder verwendet ein Gemisch von 15 Tl. Schieferbitumen, 35 Tl. Teerpech, 10 Tl. Kokspulver, 130 Tl. Kalksteinpulver und 160 Tl. Sand. **(E. P. 1865/1878 und D. R. P. 4999.)**

Künstlicher Asphalt wird nach **D. R. P. 148 147** durch Erhitzen von 11 Tl. Teer, 2 Tl. Harz, 1 Tl. Schwefel und 11 Tl. pulverförmig gelöschtem Kalkhydrat hergestellt.

Zur Herstellung spritlöslicher, asphaltartiger Körper verrührt man z. B. 100 Tl. schweres Holzteeröl mit 50 Tl. 66grädiger Schwefelsäure und erhitzt das Gemenge unter Rühren 8—10 Stunden auf 90—100°. Man gießt dann die Masse in Wasser, kocht mit Wasser aus, solange dieses noch gefärbt erscheint, und behandelt den teerigen Rückstand mit gewöhnlichem oder überhitztem Wasserdampf, wobei ein stark phenolhaltiges Öl überdestilliert, während als Rückstand jener asphaltartige Körper verbleibt, der sich als schwarze Spiritusfarbe, zur Herstellung von Lederschwärzen und Lederkonservierungsmitteln, ferner von schwarzen Polituren, Isolier- und Imprägniermitteln eignet und Überzüge liefert, die weder von Alkalien oder Säuren, noch von Benzol oder Schmierölen angegriffen werden. **(D. R. P. 286 650.)** Nach dem Zusatzpatent können die

erhaltenen asphaltartigen Körper auch zur Herstellung von Spirituslacken, wegen ihrer intensiv schwarzen Farbe zum Färben von Lacken, Harzen, Ölen und Fetten, wegen ihrer geringen Leitfähigkeit für den elektrischen Strom, als Isolier- und Imprägniermittel und auch zur Herstellung von Präparaten für die Lederbearbeitung verwendet werden. An Stelle von Spiritus können auch Holzgeist, Aceton und andere flüchtige Stoffe als Lösungsmittel dienen. **(D. R. P. 290 818.)**

Zur Bereitung einer asphaltähnlichen Kunststeinmasse verschmilzt man mit Wasser ausgekochtes Holzteerpech mit der 4—5fachen Menge Sand oder Kies und bringt die Masse entweder gleich auf die zu belegende Unterlage auf oder formt sie zu Ziegeln. Zur Bereitung des Holzteerpeches oxydiert man den Holzteer durch Mischen mit Sauerstoff abgebenden Körpern, behandelt ihn mit Ätzalkalilösung, verdünnt die Masse mit Sprit oder Ammoniakwasser und schöpft die das Hauptprodukt darstellenden seifenbildenden flüssigen Harzsäuren ab. **(D. R. P. 332 634.)**

Zur Herstellung eines asphaltartigen Kunstproduktes destilliert man das durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure aus Benzol und seinen Homologen gewonnene Nebenprodukt bis ein zwischen 40 und 160° erweichendes Produkt entsteht und vermischt es dann zur Gewinnung eines Kittes, einer Bewurf- oder Belagmasse mit Kies, Sand oder Sägemehl. **(D. R. P. 299 519.)**

Eine asphaltähnliche und ebenso wie Asphalt verwendbare Masse entsteht nach **D. R. P. 12 050** aus geschmolzenem Erdharz, dem man scharfkörnigen Sand und die $2^1/_2$ bis $3^1/_2$fache Menge von glühendem Braunkohlenkoks, wie er aus den Schwelapparaten kommt, zusetzt.

Nach **Valenta, Centr.-Org. f. Warenkunde u. Techn. 1891, I, 19,** erhält man eine Kunstasphaltmasse, die sich als lichtempfindlicher Ätzgrund für Reproduktionszwecke eignet, durch Erhitzen von geschmolzenem Kolophonium mit Schwefel auf 250°. Das pechartige Harzprodukt hat die Eigenschaften des syrischen Asphaltes und ist in Benzol und Chloroform leicht löslich.

Zähe, fadenziehende, klebrige Massen, die in der Asphaltindustrie Verwendung finden sollen, stellt man nach **D. R. P. 247 501** her durch Erhitzen von Fichtenharz oder Abfallpech mit 20—30% Schwefelsäure auf 200°; nach der heftigen Reaktion, die bald schwächer wird, läßt man auf 80° abkühlen und versetzt zur Neutralisation mit etwa 10% Natronlauge (auf das Harz berechnet) wobei jeder Überschuß wegen der Verseifungsgefahr vermieden werden muß. Nach **Zusatz 256 763** ist es zweckmäßig nur etwa 5% Schwefelsäure zu verwenden und nachträglich längere Zeit auf etwa 270° zu erhitzen, wodurch ein Abstumpfen der Säure mit Natronlauge unnötig und damit auch ein Verseifen der harzartigen Massen vermieden wird. Die erhaltenen Produkte sind übrigens nicht nur in der Asphaltindustrie, sondern auch zur Herstellung feinerer Lacke, Asphaltlacke, Leinölersatz, Wagenfette verwendbar, wenn man mit Salzsäure statt mit Schwefelsäure arbeitet.

Zur Herstellung von künstlichem Asphalt behandelt man Stein- oder Braunkohlenpech und die Rückstände der Petroleum- oder Harzdestillation nach **D. R. P. 83 550** bei der Schmelztemperatur des Peches mit Schwefel und Chlorkalk, mahlt das Produkt, vermischt mit einem Füllmaterial und erhitzt nochmals. Vgl. **D. R. P. 83 096.** Stets bezweckt die Umwandlung dieser und anderer Peche die Aufhebung ihrer Unlöslichkeit in gewissen fetten Ölen, wodurch man zu Produkten gelangt, die dem löslichen Naturasphalt gleichen. Vgl. **E. P. 4932/1878, D. R. P. 24 712, E. P. 3832/1886, E. P. 13 595/1890** und **E. P. 15 316/1896.**

Zur Herstellung zäher, klebriger Massen für die Asphaltindustrie erhitzt man Fichtenharz oder Abfallpech nach **D. R. P. 265 054** mit hygroskopischen Salzen (Chlorcalcium, Chlorzink, Magnesiumchlorid, Eisenchlorid usw.), die jedoch keine sauren Eigenschaften haben dürfen.

Zur Herstellung eines Asphaltersatzes für Bodenbelagszwecke mischt man Holzmehl, Cellulose, Torf oder dgl. bis zu etwa 20%, oder Mühlenstaub bis zu etwa 30% mit oder ohne etwas Öl, Ölkuchen oder öligem Samenmaterial, mit oder ohne Zusatz von Trockenmitteln, geschmolzenem Pech zu. Man erhält so ein zusammenhängendes, die ganze Masse durchdringendes skelettartiges Füllwerk, das billiger ist als natürliches Bitumen oder Asphalt, deren wertvolle Eigenschaften es jedoch besitzt, so daß sich die Masse auch wegen ihres im Fluß bleibenden Schmelzens für Pflasterungszwecke eignet. **(D. R. P. 275 327.)**

Nach **D. R. P. 330 650** erhitzt man Pech von niederem Tropfpunkt mit einem wässerigen Magnesia-Tonerde-Silicatbrei, der in der Zusammensetzung dem Ausschmelzrückstand der Trinidadasphalte gleicht, auf 110—115° bis zur Verdampfung des Wassers.

Nach **D. R. P. 335 748** oxydiert und polymerisiert man zur Bereitung von Kunstasphalt Tieftemperaturteer, der nicht wie gewöhnlicher Teer bei seiner Entstehung Überhitzung zu erleiden hatte, bei Gegenwart eines Sauerstoffüberträgers und in Mischung mit Mineralstoffen bei höchstens 110° mit Luft oder Sauerstoff.

Erhitzt man das nach **D. R. P. 330 970 [283]** erhaltene Schmieröl oder die Anthracenrückstände unter Hinweglassung des Teeröles längere Zeit mit Schwefel allein, so erhält man ein zur Lackherstellung, Asphaltierung oder als Bindemittel verwendbares Asphaltpech. **(D. R. P. 332 888.)**

Als Ersatz für Naturasphalt soll sich ein inniges Gemenge von 100 Tl. eines Erdfarbenmehles, 18 Tl. Kautschuk, 12 Tl. Harz und 0,6 Tl. Naphtha, Benzol oder Terpentinöl eignen. **(E. P. 81 092.)**

265. Kunstasphalt aus Erdöldestillations- und -reinigungsrückständen.

Über die Verwendungsmöglichkeiten von Petroleumbeton siehe **Asphalt- u. Teerind.-Ztg. 1922, 255.**

Eine wichtige Quelle der Gewinnung asphaltartiger Produkte bilden die Erdöldestillationsrückstände, und ferner die aus dem Reinigungsprozeß stammende Abfallschwefelsäure der Petroleumfabriken. [232.]

Bei der Destillation der Erdölrückstände, die unter Durchleitung von Luft erfolgt, resultieren als Handelsprodukte: 1. Flüssiger Asphalt (Goudron) als Zusatz zu Gußasphaltmassen, 2. Dachasphalt, 3. Straßenasphalt und 4. Firnisasphalt, sog. Byerlyt, der zur Herstellung feiner Japanlacke und dunkler Firnisse dient. Die Definition von Goudron steht nicht ganz fest, denn man bezeichnet mit diesem Namen ebenso die aus Asphaltstein und Bergteer (das ist eine natürliche Lösung von Asphalt in Erdöl) erhaltenen Schmelzprodukte, wie auch die halbflüssigen Nebenprodukte der Braunkohlenteerdestillation oder den Destillationsrückstand von Mineralölen. Etwas flüssigeres Goudron, das noch größere Mengen Anthracenöl enthält, ist der Dachlack oder Dachteer. **(Farbe und Lack 1912, 326.)**

Zur Herstellung von künstlichem Asphalt mischt man nach **J. Boyers** und **G. M. Soares** das bei der Darstellung von Paraffinölen gewonnene „Blauöl" mit Pech und Ätzkalk und verkocht das Gemenge mit Sägemehl, Leim und Eisenschlacke, um so zu einem Material zu gelangen, das in Blöcke geformt oder direkt durch Ausgießen als Straßenbaumaterial Verwendung finden kann. Zweckmäßig bestreut man die warme Oberfläche noch mit Eisenspänen. **(Ber. d. d. chem. Ges. 1872, 443.)** Andere Vorschriften zur Herstellung von künstlichem Asphalt finden sich ebendaselbst **S. 442.**

Zur Abscheidung von Asphalt aus Mineralölen und deren Rückständen vermischt man sie mit derselben oder doppelten Menge Essigsäureäthylester, läßt einige Zeit stehen, zieht die ausgefallenen Asphaltstoffe ab und trocknet sie unter schwacher Erwärmung im Vakuum. Als Rückstand der Extraktion verbleibt ein schwarzes, wachsartiges Produkt, das zu Isolierzwecken dienen kann. Das Verfahren hat den Vorzug, daß man wegen des niedrigen Siedepunktes des Essigäthers bei niedriger Temperatur arbeiten kann. **(D. R. P. 191 839.)**

Zur Herstellung von Bitumen und asphaltartigen Produkten aus den orange- bis rotgefärbten Rückständen der Erdöldestillation behandelt man die teigigen geschmolzenen Massen mit 1—5% oder mehr Chlorschwefel und erwärmt bis zur Beendigung der Entwicklung saurer Dämpfe, gießt die Masse dann in Formen und läßt sie erstarren. Das Produkt schmilzt um 20—40% höher als das Ausgangsmaterial. **E. Graefe** konnte entgegen diesen Angaben von **Le Roy** auch mit 15% Chlorschwefel noch nicht das ganze Destillat zum Erstarren bringen. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 603.)**

Nach **D. R. P. 104 198** wird künstlicher Asphalt durch Erhitzen von Petroleumdestillationsrückständen mit 20—60% Kalk unter gleichzeitigem Durchleiten von Druckluft hergestellt. Vgl. **D. R. P. 125 891, 137 567** und **E. P. 9646/1911.**

Nach **A. P. 468 867** härtet man Rohpetroleumrückstände durch wiederholtes Erhitzen mit Schwefel zweckmäßig nach Vorbehandlung des Materiales mit Dampf, um das vorhandene Paraffin zu entfernen. **(A. P. 480 234.)**

Beim Verblasen von Petroleumrückständen zu harten Asphalten setzt man, wenn die Rückstände nicht von Natur aus viel Schwefel enthalten, 3—5% Schwefel zu und erhält die hochschmelzenden harten Produkte dann in einem Sechstel der Zeit, die ohne Schwefelzusatz nötig wäre. **(B. T. Brooks** und **I. W. Humphrey.)**

Zur Gewinnung asphaltartiger Produkte bläst man nicht mehr als 370° heißen überhitzten Dampf in 370° heißen halbasphaltartigen Erdölrückstand und treibt so den größten Teil der Paraffinkohlenwasserstoffe ab, während ein hochplastisches Produkt als Rückstand verbleibt. **(A. P. 1 194 750.)**

Als Ersatz für Kunstasphalt aus Teerarten oder Erdölrückständen für Straßenbauzwecke (in Verbindung mit Kalkstein) eignet sich bituminöses Gestein von Art der Alaunerde, die einen ähnlich hohen Schwefelgehalt besitzt wie der Trinidadasphalt. **(D. R. P. 307 961.)**

Nach **W. P. Thompson,** Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1888, 76,** knetet man die Rückstände, die bei der Erdölreinigung durch Schwefelsäurebehandlung resultieren, zur Herstellung des Mineralkautschuks, einer asphaltähnlichen Masse, die als Isoliermaterial und auch zur Herstellung schwarzer Lacke dienen kann, mit so viel Eisenspänen zusammen, als dem Schwefelsäuregehalte entspricht, laugt dann zur Entfernung des gebildeten Eisensulfates mit heißem Wasser aus, wäscht die auf der Flüssigkeit schwimmende Teermasse und verdickt sie durch teilweises Abdestillieren. Die Massen dienen, heiß in Formen gepreßt auch als Papiermachéersatz oder, in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, als Firnis und geben schließlich, mit Sägespänen brikettiert, ein wertvolles Brennmaterial oder, bei Luftabschluß erhitzt, eine metallisch aussehende, sehr harte Kohle. Vgl. **Chem.-Ztg. 1888, 145.**

Nach **D. R. P. 3577** mischt man die bei der Petroleumreinigung erhaltene Abfallschwefelsäure zur Herstellung eines harz- oder asphaltartigen Körpers mit dem gleichen Volumen Wasser, hebt die obere, das übelriechende, dicke Öl enthaltende Schicht ab, wäscht es wiederholt mit kochendem

Wasser, destilliert die bis 250° siedenden Öle ab, leitet in den Rückstand 48 Stunden lang Luft und erhält so ein Produkt, das in fetten Ölen, organischen Lösungsmitteln und 66grädiger Schwefelsäure leicht, in Alkalien unlöslich ist, mit Kautschuk zusammengeschmolzen einen elastischen, als Isoliermaterial verwendbaren Körper liefert und dessen Lösung in den leichtflüchtigen Petroleumkohlenwasserstoffen als Asphaltlack dienen kann.

Nach **D. R. P. 124 629** erhält man eine asphaltähnliche Masse durch Erhitzen eines bei **160°** verschmolzenen Gemenges von 10—20 Tl. Petroleumrückstand und je 50 Tl. Teer und Harz mit 5—6 Tl. Schwefel auf 177°.

Über Abscheidung der Asphaltmassen aus Abfallsäure durch Alkalisulfate siehe **D. R. P. 43 900.**

Zur Herstellung asphaltartiger Massen verknetet man 10 Tl. Säureharz (Rückstand der Schwefelsäurereinigung schwerer Mineralöle) mit 5 Tl. Benzin, filtriert und erhält nach dem Abdestillieren des Benzins 2 Tl. weiterverwendbaren Öles. Das zurückbleibende Harz wird zur Entfernung der Schwefelsäure mit Wasser verrührt, worauf man das rückbleibende Produkt zur Reinigung in Wasser löst, aus dieser Lösung mit Kochsalz (oder Metallhydroxyden) ausfällt, filtriert und im Wasserbade trocknet. Man gewinnt so 4,5 Tl. eines leicht pulverisierbaren Stoffes (Asphaltersatz), der nach dem Zusatzpatent mit der dreifachen Menge Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,5 zuerst kühl, dann bei 50° nitriert in ein Produkt übergeht, das sich beim Eingießen der Nitrierung in Wasser als roter Körper abscheidet. Im sauren Filtrat ist auch ein gelbgefärbter Körper vorhanden, der sich ebenso wie der rote in Alkalien löst und wie dieser geeignet ist, im Gemisch mit Sauerstoff abgebenden Körpern zu Zünd- und Sprengstoffen verarbeitet zu werden. Für sich erhitzt, verbrennen die Körper unter erheblicher Vermehrung ihres Volumens. (Vgl. **Bd. IV [320]** und **[343]**.) **(D. R. P. 267 126 und 267 963.)**

Zur Herstellung von Kunstasphalt stumpft man die aus Rohmineralölen und Destillaten erhaltenen pech- und harzartigen Rückstände mit einer wässerigen Magnesiumoxydaufschlämmung ab, entfernt die Salzlösung und erhitzt nun das bis zu 7% Magnesia enthaltende Weichpech unter gleichzeitigem Blasen 20—60 Stunden auf 130—170°, bis das nun nicht mehr klebende Produkt elastisch, geschmeidig und knetbar geworden ist. **(D. R. P. 336 603.)**

Zur Verwertung des asphaltartigen sauren Schlammes der beim Raffinieren von Erd- und Schieferöl erhalten wird, und 25 und mehr Prozent Schwefelsäure enthält, wäscht man das Material mit Wasser, mahlt es mit staubförmig gelöschtem Kalk oder Kalksteinmehl und erhitzt die Masse, um ihr völlig asphaltähnliche Eigenschaften zu geben auf etwa 220°, um sie gleich darauf in Versandgefäße zu füllen. **(A. P. 1 234 985.)**

266. Asphaltstraßen.

Dietrich, Die Asphaltstraßen. Berlin 1882.

Das für Zwecke des Straßenbaues und der Pflasterung verwendete bituminöse Material ist entweder natürliches Bitumen (Asphalt- oder Erdölrückstände) oder ein pyrogenes Zersetzungsprodukt der Destillation fossiler Brennstoffe oder ein Gemisch natürlichen und künstlichen Bitumens. Zur Verarbeitung dieses Materials wird es zuerst einer Vorbehandlung unterworfen, und zwar bläst man die Teer- und Erdöldestillate, wodurch ein Verdicken der heiß mit Luft behandelten Flüssigkeit bei relativ niedriger Temperatur bewirkt wird, oder man schmilzt das harte und feste Bitumen im Gemisch mit einem flüssigen, ehe Sand und Steine zugemengt werden, um es zu erweichen. Für vorliegenden Zweck eignet sich das sog. Paraffinpetroleum als permanentes Schmelzmittel, während man das schon unter dem Lufteinfluß erhärtende Asphaltpetroleum für sich verwendet und die zwischen beiden liegende Maltha je nach der gewünschten Konsistenz verarbeitet. Teer wird für Straßenbauzwecke schon während der Verarbeitung auf Rückstand nur so weit destilliert, daß letzterer weicher bleibt als die Erdölrückstände, weil er besonders in der Kälte leicht spröde wird und im Laufe der Zeit durch Verflüchtigung und chemische Veränderung unter Verlust niedriger siedender Anteile ganz hart wird. Er eignet sich daher als sog. Teerasphalt besonders zur Verarbeitung zusammen mit Erdölprodukten. In **Journ. Franklin-Inst. 1912, 343** beschreibt **P. Hubbard** auch weiter den technischen Teil der Macadamisierung, der Herstellung des Asphalt- und Asphaltschotterpflasters und gibt Anweisungen zur Prüfung der verschiedenen Bitumensorten auf ihre Verwendbarkeit für den Straßenbau.

Auf 23 Versuchsstrecken von je 100 m Länge wurde im Jahre 1911 auf der Hauptverkehrsstraße London—Maidstone und Folkestone festgestellt, daß von den teilweise mit Asphalt, mit Teer und Teerpech und nicht bituminösem Material angelegten Fahrbahnen ein Drittel der mit letzterem belegten Straßen und ebensoviel der Asphaltstraßen noch gut war, wogegen sieben Elftel, also mehr als die Hälfte der mit Teer und Teerpech gepflasterten Abschnitte sich in derselben Verfassung befinden. Teer und Teerpech vermögen demnach das bituminöse Material für diesen Zweck völlig zu ersetzen und bilden zugleich auch das billigste Straßenpflastermaterial. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 663.)**

„Eisenasphalt" war ein Gemisch von 45 Tl. natürlichem oder künstlichem Bitumen, 45 Tl. gepulvertem Roteisenerz und 10 Tl. gereinigtem Mineralteer, das zur Straßenpflasterung dienen sollte. **(D. Gewerbeztg. 1869, Nr. 23.)**

Eine asphaltartige Stampfmasse für Straßenbauarbeit erhält man nach **D. R. P. 40 020** aus 65—62.5% gepulvertem Kalkstein oder Asphaltstein, 35—38% einer 8proz. Kalkmilch und Bitumen. Die mit letzterem Bestandteil bei 50° erhaltene innige Emulsion wird in Formen gegossen und in erkaltetem Zustand gemahlen. Vgl. **D. R. P. 132 810**: Zusatz von Chlorkalk, Schwefel und Porphyr zur Masse.

Eine homogene Masse, die sich kalt stampfen und walzen läßt, wird nach **D. R. P. 116 126** hergestellt durch Vermischen von feingemahlenem Asphalt mit einer Kautschuklösung.

Für Asphaltstampfarbeiten soll sich nach **D. R. P. 104 194** ein Gemenge von Bitumen und gefälltem kohlensauren Kalk eignen.

Zur Erhöhung der Wetterfestigkeit von Straßen- oder Fußbodenasphalt setzt man der Masse vor dem Stampfen und Auftragen nach **D. R. P. 144 520** Bleiglätte und Glycerin zu.

Über Herstellung von Asphaltsteinmassen und verschiedenen anorganischen Zusätzen siehe **D. R. P. 65 847**; vgl. **D. R. P. 66 777**: Einbettung von Holzwollseilen in Asphaltmasse.

Die Herstellung einer Kunstpflastersteinmasse aus gesintertem oder geschmolzenem Bauxit mit Ton, Zement oder Asphalt als Bindemittel ist in **D. R. P. 150 656** beschrieben.

Zur Herstellung von für Straßenbauzwecke geeigneten, direkt in hydraulischen Mörtel verlegbaren Zementasphaltplatten preßt man den Asphaltbelag auf mit kreuzförmig angeordneten Nuten versehene Zementbetonkörper auf. **(D. R. P. 152 010.)**

Als Gußasphaltbelag für Bürgersteige und Wege bettet man gebrannte Tonstückchen in Gußasphalt ein und erzielt so eine Bahn, die sich gleichmäßig abnützt. **(D. R. P. 290 903.)**

Zur Herstellung wasserdichter Körper für Straßen-, Wand- und Deckenbelag mischt man Baumaterial mit Bitumenemulsion, deren emulgierende Eigenschaft man durch Zusatz von höchstens $\frac{1}{2}$—2% ungelöschtem Kalk aufhebt. Diese Mischung kann sofort auf die Straße aufgelegt werden, da das etwa noch vorhandene Wasser durch den Walzendruck nach oben gepreßt wird, wo es verdunstet. In ähnlicher Weise kann man Briketts aus Steinstaub, Kohle, Sägemehl, Cellulose usw. herstellen. **(D. R. P. 295 064.)**

Zur Herstellung von widerstandsfähigem und wasserundurchlässigem Straßenbaumaterial, das seiner Billigkeit wegen auch auf Chausseen verlegt werden kann, verarbeitet man den Schotter in der Kälte mit einem Bindemittel aus Bitumen, das mit durch Ammoniak verseifbaren Stoffen in eine leicht lösliche Emulsion übergeführt ist, die eine größere Menge Bitumen als Wasser enthält. **(D. R. P. 295 583.)**

Nach **D. R. P. 331 676** mischt man zur Herstellung einer stampfasphaltartigen Masse mineralische Stoffe mit der zur Erzielung von Klebkraft genügenden Menge Bitumen zu einem zunächst nicht klebendem Pulver, das erst durch nachträgliches Kneten klebkräftig und dadurch stampfbar gemacht wird.

Zur Herstellung einer Straßenbelagmasse aus Bitumen und Ton, die auch ohne Unterbettung verwendbar ist, setzt man je nach der Tonart, der Bitumenmasse bei Anwesenheit von viel Sand mehr, sonst weniger Torf zu. **(D. R. P. 294 162.)** Nach dem Zusatzpatent ersetzt man den Torf durch Knochen-, Holz- oder Strohmehl, die die Wirkungen des Torfmehles in den Tonbitumengemischen noch übertreffen. **(D. R. P. 295 093.)**

Zur Erhöhung der Festigkeit von Straßenasphaltmassen verrührt man die bituminösen Stoffe mit 20—50% einer flüssigen Paste aus Wasser und Ton derart, daß eine innige homogene Durchsetzung des kolloidalen Stoffes durch das Bitumen erfolgt, worauf man das Wasser entfernt und evtl. die flüchtigeren Bestandteile des Bitumens abdestilliert. **(D. R. P. 298 348.)**

Zum Vermahlen von Erdölpech oder -asphalt zwecks Herstellung von Asphalt-(Comprimée-)pulver für Straßenbauzwecke mahlt man die bituminösen, sonst leicht zusammenbackenden Stücke im Gemenge mit ungefähr gleich großen Kalksteinstücken, die die Pechteilchen zerkleinern und das Verschmieren der Mühle verhindern. **(D. R. P. 305 789.)**

Die Herstellung von fugenlosem Asphaltfußboden ist in **Wochenbl. f. Pap. 1912, 2777** beschrieben.

267. Teerstraßen.

Über die Anwendung raffinierter Teere zum Straßenbau siehe **Ph. F. Sharpless in Metallurg. Chem. Eng. 13, 919.**

Über die Entwässerung des Teeres für Straßenbauzwecke durch Erhitzen auf 170—180° unter etwa 2 Atm. Druck bei plötzlicher Aufhebung des Druckes zum Verdampfen des Wassers und der Leichtöle siehe das Referat über eine Arbeit von **C. H. Webb in Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 187.**

Zur Gewinnung eines zu Straßenbauzwecken geeigneten Teerproduktes verschmilzt man Steinkohlenteerpech mit 6—30% der aus den hochsiedenden Steinkohlenteerölen sich in der Kälte abscheidenden festen, hochschmelzenden, ganz oder teilweise vom Öle befreite Produkte. Man erhält so tief in den Straßenkörper eindringende Substanzen, die beim Erkalten feste und dauerhafte Form annehmen. **(D. R. P. 228 588.)**

Zur Herstellung eines die Bildung von Straßenstaub verhütenden Maccadams aus reinem und sortiertem Kies, dessen einzelne Teile gleichmäßig mit einer dünnen Teerschicht umhüllt sind, häuft man die Masse warm, schichtenweise, mit Zwischenlagen von gewaschenem Sand unter einer wärmeisolierenden schützenden Decke auf und bewirkt so durch längere Lagerung, daß der

Teerüberschuß des Kieses den für die Maccadamisierung notwendigen Sand ebenfalls bindet und sein Stauben verhindert. **(D. R. P. 180 093.)**

Zur Herstellung eines Straßen-, Fußsteig- oder Bodenbelages mischt man gleiche Teile Sand und Zement, feuchtet an, läßt 24 Stunden liegen, vermischt die Masse dann in der Menge des einen Anteiles mit Holzteer, breitet den asphaltähnlichen Belag aus und glättet oder formt ihn mit kalten Werkzeugen. Asphaltbelag muß bekanntlich mit heißen Walzen eingeebnet werden. **(D. R. P. 235 418.)**

Zur Herstellung eines Materiales zum Pflastern und Belegen von Straßen gießt man ein bei 160° hergestelltes Gemisch von Pech, Schwefel und Ton- oder Schieferpulver (40 : 2 : 58) in Blockform und vermischt die Schmelze bei 250—300° mit zerkleinertem Gesteinsmaterial (Kiesel, Porphyr, Sandstein). Die Festigkeit und Elastizität des in entsprechend geformte Stücke gegossenen Endproduktes übertrifft die bisher erzeugten Kunstpflastersteinprodukte. **(D. R. P. 236 239.)**

In den **D. R. P. 254 066, 256 662, 256 573, 258 373, 262 267** sind verschiedene Gemenge aus Schotter oder anderem Steinmaterial mit Teer, Pech, Harz, Asphalt, Goudron und anderen Bindemitteln angegeben; weitere Zusatzstoffe dienen zur Ausscheidung der Bindemittel aus ihren Emulsionen. So beschleunigt z. B. zugesetzter Ätzkalk die Vereinigung des Kalkes mit den Silicaten und verseift zugleich das Teerprodukt, so daß ein festes und zugleich wasserundurchlässiges Bindemittel entsteht, das jeder Wasser- und Frostwirkung Widerstand entgegensetzt und die Herstellung der Straßendecke auch bei feuchtem Wetter gestattet.

Eine bituminöse Masse, die als Anstreichmittel, Dieselmotorbrennstoff und zur Straßenteerung geeignet ist, besteht aus 80 Tl. Pech und 20 Tl. Petrolnaphtha mit 1—3 Tl. Teersäuren, die der Masse kolloidale Beschaffenheit verleihen sollen. **(A. P. 1 340 855.)**

Ein Verfahren zur Teerung von kalten Straßenbaustoffen ist dadurch gekennzeichnet, daß man Steinmaterial mit überschüssigem Teer vorwärmt, wodurch zugleich die Feuchtigkeit beseitigt, Trocknung und gleichmäßige Benetzung des Materiales mit Teer erfolgt, dessen Überschuß dann auf mechanischem Wege entfernt wird. **(D. R. P. Anm. G. 37 749, Kl. 80 b.)**

Die praktische Anwendung eines teerigen Bindemittels für den Straßenoberbau erfolgt in der Weise, daß man zuerst einen Untergrund aus 1 cbm Kleinschlag und $^1/_3$ cbm Steingrus herstellt, worauf man 108 l eines Bindemittels zufügt, das man erhält, wenn man rohen, durch Kochen entwässerten Gasteer mit einer kochenden Mischung von Pech und etwas Bitumen vermischt und nach beendetem starken Aufschäumen sofort verwendet. Zum Ausfüllen der vorhandenen Zwischenräume in diesem Untergrund dient ein Gemenge von 1 cbm Sand mit 180 l des Bindemittels; schließlich bringt man eine Deckschicht auf, die auf 1 cbm Feingrus 180—200 l des Bindemittels enthält. Es entsteht so ein unveränderlicher, dichter Zusammenhalt und eine Bahn, die Witterungseinflüssen und schweren Beanspruchungen gewachsen ist. **(D. R. P. 281 900.)**

Zur Herstellung einer dauerhaften, geräuschlosen, gegen Wärme widerstandsfähigen Teerschotterstraßendecke mischt man Schotterkleinschlag von 1—3 cm Korngrößendurchmesser mit Teer, trägt die Masse in 5 cm Höhe auf, walzt und gießt die Hohlräume und Unebenheiten mit einer 90—100° heißen Pechmörtelmasse aus, die man erhält, wenn man einer geschmolzenen Mischung von Pech und Bitumen nicht vorgewärmten Mörtel aus Sand und Schlackenmehl in solchen Mengen zusetzt, daß die Temperatur der Mischung unter 100° bleibt. **(D. R. P. 290 839.)**

Zur Verbesserung betonisierter Straßendecken setzt man dem Steinschlagbeton ein Gemenge von Zement und mit einem wasserabstoßenden Mittel getränkte Fasermasse in so geringer Menge zu, daß der Beton seinen Charakter behält. Man tränkt die Fasermasse am besten mit Teer, dem man etwas Erdharz zusetzt, und vermag so mit gewissen Abänderungen in den Mengenverhältnissen auch Formstücke zu erzeugen oder größere Flächen mit dieser Masse zu bekleiden. **(D. R. P. 291 881.)**

Zur Herstellung eines Bindemittels für Teerschotterdecken verkocht man 15% Asphaltmastix, 25% Crab und 10% Bitumen während 2 Stunden und gießt in den erhaltenen Brei 50% auf 150° erwärmten Teer, worauf man die gut gemischte Masse in bekannter Weise mit Steinschlag verarbeitet und in noch warmem Zustande in der Dicke von 6—15 cm (je nach der Beanspruchung der Fahrbahn) zweckmäßig in zwei Lagen auf der Straßenoberfläche auswalzt. Die erste Lage enthält das Bindemittel und größere Steine, die zweite Lage das Bindemittel mit Steinen von 0,5—1 cm Größe und einem Zusatz von 30% Hochofenschlacke. Nach dem Zusatzpatent kocht man die genannten Mengen zunächst mit nur 50% des nötigen Teeres und setzt dann erst den auf 150° erwärmten Rest zu, um so ein Material zu erhalten, das seine Elastizität auch unter dem Einfluß der Sonnenstrahlen behält. **(D. R. P. 294 045** und **294 481.)**

Zur Verhinderung des Rissigwerdens von Zementbeton mischt man der Masse aus 400—500 kg Zement, 600 kg Sand und 1200 kg Schotter 80—100 kg eines Gemenges von 6 Tl. Sägemehl und 5 Tl. einer Verkochung von 10 Tl. Bitumen und 100 Tl. Teer zu und bringt diese Masse als Straßendecke auf. **(R. Huben, Gesundheits-Ing. 1917, 69.)**

Um besseres Haften des Teeres an den Schotterstücken herbeizuführen entstäubt, man das Material durch Einblasen heißer Luft oder Feuergase unter Druck in die Mischtrommel. Nach Entfernung der Kleinteile wird der Teer eingeführt. **(D. R. P. Anm. M. 36 843** und **41 374, Kl. 80b.)**

Zur Herstellung künstlicher Pflastersteine preßt man eine Mischung von Schotter und Teer, nachdem man das warme Gemenge vor der Pressung bis zur Umwandlung des Teeres in eine klebrige pechartige Masse lagern ließ, in Formen. Aus einzelnen Formlingen entsteht dann

beim Verlegen ein Monolithbelag, zu dem das Fugendichtungsmaterial von den Steinen selbst geliefert wird. Nach etwa $^1/_2$ Jahr bildet die Masse dann eine zusammenhängende glasurartige Schicht von festem Gefüge. **(D. R. P. 303 580.)**

268. Allgemeines über Teer.

Deutschl. Steinkohlenteerprodukte (-öl, -stoffe) $^1/_2$ 1914 E.: 280 349; A.: 1 841 305 dz.
Deutschl. Steinkohlenteer $^1/_2$ 1914 E.: 90 202; A.: 516 292 dz.
Deutschl. Braunkohlenteer u. a. $^1/_2$ 1914 E.: 52 231; A.: 15 491 dz.
Deutschl. Leichte Teeröle $^1/_2$ 1914 E.: 42 993; A.: 268 379 dz.
Deutschl. Schwere Teeröle $^1/_2$ 1914 E.: 15 877; A.: 431 431 dz.
Deutschl. Teerroh- und -zwischenprodukte $^1/_2$ 1914 E.: 54 206; A.: 152 936 dz.
Deutschl. Holzteeröl u. a. $^1/_2$ 1914 E.: 1617; A.: 733 dz.

Weißgerber, R., Chemische Technologie des Steinkohlenteeres. Leipzig 1925.

Über die verschiedenen Teersorten siehe **M. Pöpel, Chem.-Ztg. 1921, 580.**

Erhitzt man organische Stoffe, besonders Kohle oder Cellulose, unter Luftabschluß, so erhält man neben Gasen und kohligem Rückstand einen öligen, charakteristisch riechenden Stoff, den Teer. Je nach Art der erhitzten Stoffe unterscheidet man Stein- und Braunkohlen-, Holz-, Schiefer-, Torfteer usw. Sie werden in den betreffenden Abschnitten (siehe Register der einzelnen Bände) behandelt.

Über den Stahlwerksteer und seine nützlichen Bestandteile (saure Öle, wegen ihrer Angriffsfähigkeit auf die Dolomitauskleidung des Konverters, Anthracenöl als Kohlenstofflieferant, Pechrückstand als Bindemittel) und seine schädlichen Bestandteile (Benzole, Naphthaöl, Naphthalin, das den Dolomit durchdringt, organische Basen und freier Kohlenstoff), ferner über die Beurteilung des Teeres in Hinblick auf die Festigkeit des Teerdolomitgemisches in gebranntem Zustande und das Zustandekommen der für die Praxis sehr wichtigen kohlenstofffreien Schicht berichtet **J. Wagner** in **Stahl u. Eisen 35, 1289.**

Der Hochtemperaturteer, wie er z. B. als Nebenprodukt der Leuchtgasindustrie vorliegt, ist ein je nach dem destillierten Stoff, der Temperatur und anderen Bedingungen dünn- bis dickflüssiges Gemenge sehr zahlreicher während der Destillation pyrogen entstandener Produkte, deren Abscheidung auf chemischem oder physikalischem Wege Aufgabe der Teerverarbeitungsindustrie ist. Neuesten Datums sind die Versuche bei der Destillation der Kohle, Cellulose usw. möglichst niedrige Temperaturen (Vakuum) anzuwenden, um die Zersetzung vorhandener oder bei niederer Temperatur gebildeter Stoffe zu vermeiden. Der so erhaltene Steinkohlen-Tieftemperatur-(**Ur-, Vakuum-**)teer ist flüssig, da er in der Steinkohle vorgebildete flüssige Kohlenwasserstoffe enthält. Braunkohlen-Tieftemperaturteer ist fest, da man der Braunkohle durch Extraktion nur feste Bestandteile zu entziehen vermag. Bei Wiederholung der Destillation unter gewöhnlichem Druck verwischen sich diese Unterschiede, und man erhält dementsprechend bei der technischen Gewinnung der Teere aus Generatoren Produkte beliebiger Viscosität, die als solche kaum mehr ursprüngliche Öle enthalten. Schmieröle erhält man aus den Veränderungsprodukten der Teere durch nachträgliches Erwärmen mit oder ohne Katalysatoren. Über diese Arbeiten, namentlich über die Untersuchungen von **F. Fischer und Mitarbeiter** ist fortlaufend in den **Ges. Abhandl. z. Kenntnis der Kohle** berichtet. Siehe z. B. **ebd. II, 215, 295; III, 39, 46** usw.

Über den Tieftemperaturteer, seine Gewinnung, Zusammensetzung und Bedeutung siehe **O. Chrzescinski, Chem.-Ztg. 1920, 471.**

Die Anordnung der Apparate und Vorrichtungen zur Gewinnung von Urteer und anderen Nebenprodukten der Kohlendestillation in Dampfkraftwerken beschreibt **K. Wilkens** in **Braunkohle 18, 520.**

Über die gesättigten Kohlenwasserstoffe des Vakuumteeres (95% neben 5% Alkoholen und Basen) und die Entfernung der ungesättigten Verbindungen mit flüssigem Schwefeldioxyd nach **Edeleanu** siehe **A. Pictet** und **M. Bouvier, Ber. 48, 926.**

Angaben von **F. Schütz** über die Zusammensetzung des Urteeres finden sich in **Ber. 1923, 162.**

In Deutschland wurde die Urteererzeugung in Verbindung mit dem Generator vorgenommen, so zwar, daß der entgaste feste Rückstand auf Generatorgas verarbeitet wird, während man in England vor allem die Gewinnung eines rauchlosen, leicht entzündbaren Brennstoffes von hoher Heizkraft anstrebt. **(W. Bertelsmann, J. f. Gasbel. 63, 493.)**

Die folgenden Kapitel enthalten lediglich die Reinigung des Teers und der Summenteeröle, die Gewinnung dieser aus den verschiedenen Teersorten und jene der harzartigen Teerölnebenprodukte, die Aufarbeitung des Teers selbst, seine Zerlegung in einzelne Bestandteile und die Verarbeitung dieser auf Zwischenprodukte ist wie die Leuchtgasindustrie in Spezialwerken beschrieben. Über Teerdestillation unterrichtet, von den Spezialwerken abgesehen, in ausgezeichneter Weise der betreffende Abschnitt in **Bucherers Farbenchemie,** Leipzig 1921. Siehe auch die ausführliche Abhandlung von **Löffl** über Teer und Teerprodukte in **Seifens.-Ztg. 1920, 200.**

Über Zwischenprodukte der Teerfarbenfabrikation siehe das gleichnamige Werk von **O. Lange, Leipzig 1920.**

269. Teer und Teeröle reinigen, entwässern, desodorieren.

Steinkohlenteer verdankt seine Färbung dem Gehalt an etwa 20% freiem Kohlenstoff, der sich nur durch Extraktion der löslichen Teerbestandteile als Rückstand, durch chemische Mittel jedoch nicht entfernen läßt, so daß von einer Entfärbung des Teeres, etwa wie man Öle oder Fette bleicht, nicht die Rede sein kann. Meistens bezieht sich dieser Ausdruck auf die Destillation des Teeres oder auf die Reinigung und Bleichung dunkler gefärbter Teeröle, deren Dunkelfärbung nicht fein verteiltem Kohlenstoff, sondern schwarz gefärbten, durch Oxydations- oder Reduktionsmittel zerstörbaren Verbindungen zuzuschreiben ist.

Nach **G. Schultz**, „Chemie des Steinkohlenteers", erfolgt die sog. Entfärbung des Teeres und die Herstellung von Teerpräparaten am zweckmäßigsten in mit Bleiplatten ausgeschlagenen Gefäßen, in denen man 100 kg des Rohproduktes mit 2 kg 66grädiger Schwefelsäure, 500 g Kaliumbichromat und 250 g Braunstein etwa 1 Stunde verrührt. Die Operation wird mit der Hälfte des Oxydationsgemisches noch einmal wiederholt, worauf man das Gemenge einige Stunden der Ruhe überläßt, die obenschwimmenden Öle abhebt und sie anfangs mit warmem Wasser, dann mit schwacher Natronlauge und schließlich abermals mit Wasser wäscht. Das erhaltene Produkt ist wasserhell, von schwachem aromatischem Geruch und dient unter dem Namen Firnisöl zur Herstellung von Harzlacken.

Die Reinigung von Teerölen mit 10% Phosphorsäure vom spez. Gewicht 1,7 oder mit 46—48grädiger Schwefelsäure wird in **E. P. 179 610** empfohlen.

Vgl.: Verfahren zur Behandlung von Teer in dünnflüssigem Zustande und feinverteilter Form mit Luftsauerstoff bei etwa 120°. **(D. R. P. 287 236.)**

Zur Reinigung von Teerölen erhitzt man z. B. das Braunkohlenteeröl im Gemisch mit wässerigen Alkalien unter gleichzeitiger Rührung mit Wasserdampf auf Temperaturen von 300° und mehr, worauf man die Masse sofort der Vakuumdestillation unterwirft. **(D. R. P. 333 061.)**

Um Teer- und Mineralöle zu reinigen, setzt man ihnen im Gegensatz zu den Verfahren der **D. R. P. 43 145** und **107 239**, die sich zu demselben Zweck der Kupfer- und Bleisalze bedienen, nur Bleisalze allein zu und kann so z. B. aus 10 000 kg Anthracenöl durch Erhitzen mit einer wässerigen Lösung von 100 kg Bleiacetat in 450 l Wasser auf 180° bei der nachfolgenden Dampfdestillation 22% reinen Destillates erhalten. Man erhält so ein geruchschwaches, viscoses Öl für Konservierungs-, Desinfektions- und Imprägnierzwecke und ein schwefelfreies, leichtes Brenn- und Motorenöl. **(D. R. P. 153 585.)**

Zur Reinigung von Teer, Pech oder Asphalt unter gleichzeitiger Gewinnung von reinem Kohlenstoff extrahiert man die Rohprodukte zuerst mit Kohlenwasserstoffen, behandelt dann den verbleibenden Rückstand mit Phenol oder sauren Teerölen, die Phenole enthalten, und entzieht den nach Filtration von dem reinen Kohlenstoff verbleibenden Flüssigkeiten die Phenole durch Behandlung mit Alkalien und Waschen mit Wasser, wodurch sich bei einfacher Wiedergewinnung der Lösungsmittel reine Produkte ergeben. **(D. R. P. 213 507.)**

Zur Befreiung der Teeröle von Phenolen behandelt man jene statt wie sonst mit Natronlauge, die niemals eine restlose Bindung der Hydroxylkörper zu bewirken vermag, mit metallischem Natrium und erhält so nach der Gleichung

$$2\,C_6H_5OH + 2\,Na = 2\,C_6H_5ONa + H_2$$

völlig phenolfreie Teeröle, die durch Abpressen gewonnen werden können. **(D. R. P. 322 242.)**

Zur Reinigung von Teerölen behandelt man sie gleichzeitig oder nacheinander mit schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff und destilliert sie dann, um die Destillate schließlich zur Beseitigung des ihnen noch anhaftenden Schwefelwasserstoffes abermals mit schwefliger Säure allein zu behandeln. Die Öle sind hellgelb, dunkeln nur wenig nach und können zum Auflösen und Krystallisieren von Schwefel verwendet werden, ohne daß dieser mißfarbig wird. **(D. R. P. 208 190.)**

Zur Gewinnung reiner Teeröle schüttelt man sie, z. B. Rohbenzol, zwecks Abscheidung der Verunreinigungen und ungesättigter Verbindungen mit 20% starker Phosphorsäure. Das von dem Harz - Phosphorsäuregemisch abgetrennte Benzol ist nach der Destillation chemisch rein. **(D. R. P. 332 112.)**

Zur Abscheidung des Wassers und der Verunreinigungen aus Teer oder Rohölen erhitzt man z. B. 500 kg Gasteer mit 50 l 30proz. Kochsalzlösung unter ständigem Rühren im Druckgefäß auf Temperaturen bis zu 380° und erhält so eine Schicht dünnflüssigen Öles über der Salzlösung, die auf dem koksartigen Bodensatz ruht. **(D. R. P. 322 895.)**

Zur Entwässerung wasserreicher Teere zerstäubt man sie nach **D. R. P. 335 705** unter Druck in warme Salzlösung und scheidet diese von dem nun nahezu wasserfreien Teer.

Um Teere, Mineralöle und deren Kohlenwasserstoffe zu entwässern, vermischt man sie unter Erwärmen mit geringen Mengen fein verteilten in Wasser fast unlöslicher Stoffe wie Steinkohlenasche und scheidet nach einigem Stehen das Wasser ab. Man kann die so erhaltenen Erzeugnisse noch filtrieren. . **(D. R. P. 388 818.)**

Zur Entwässerung von Generatorteer läßt man diesen in etwa 80° warmem Zustande in der Menge von 5000 l innerhalb 2 Stunden in die in einem verbleiten Rührgefäß mit Ober- und Unterrührer befindliche Lösung von 250 kg Bisulfat in 500 l Wasser einfließen. Man rührt dann mit dem am Boden des Gefäßes eingebauten Kühler, bis sich unten die klare wässerige Schicht abgeschieden hat, worauf man den Teer oben abzieht. **(D. R. P. 334 658.)**

Um Steinkohlenteer, Harzöl usw. von ihrem Geruch zu befreien, behandelt man sie nach **Ch. Cowper** bei 127° mit überhitztem Wasserdampf, während etwa 10 Stunden, wobei die Temperatur auf 182° steigen soll. Das so behandelte Öl wird zur Firnisbereitung verwendet, für helle Firnisse wird zu dem auf die angegebene Weise gewonnenen Öle verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt und diese Mischung nochmals der Behandlung mit überhitztem Wasserdampf unterworfen. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1860, 1277;** vgl. **Pharm. Zentrh. 1861, Nr. 36.)**

Nach **D. R. P. 147 168** behandelt man Mineralöl, Teeröle, Teer u. dgl., um sie geruchlos zu machen, in der Wärme unter Zusatz von Säuren oder Alkalien mit Formaldehyd und leitet durch das erhitzte Material Wasserdampf. Man leitet z. B. 1 Stunde lang Wasserdampf durch ein 90° heißes Gemenge von 1000 Tl. Öl und 20 Tl. einer angesäuerten oder alkalisch gestellten wässerigen Formaldehydlösung oder erhitzt 1000 Tl. Öl, 10 Tl. Aceton und 5 Tl. 1 proz. Salzsäure oder Ätznatronlösung auf 100° und leitet dann 1 Stunde Wasserdampf durch.

Zur Desordorierung von schweren Teerölen behandelt man sie zwischen 80° und 90° mit Schwefelsäure, die etwa 50—60% Monohydrat enthält, und behandelt zur Verbesserung des Ergebnisses mit Natronlauge nach. **(D. R. P. 223 868.)**

270. Teer- und Teerölpräparate.

Zur Herstellung nicht nachdunkelnder, hochsiedender Steinkohlenteerpräparate von kräftig antiseptischer Wirkung erhitzt man mit Alkali und Säure vorgereinigtes, bei 300° siedendes Steinkohlenschweröl ein oder mehrere Male mit einigen Prozenten starker Schwefelsäure evtl. unter Zugabe eines Oxydationsmittels, wäscht das Produkt gründlich mit Alkali und destilliert es am besten im Vakuum aus Glas- oder Edelmetallgefäßen. **(D. R. P. 166 975.)**

Über den sog. präparierten Teer, das ist ein Gemenge von Steinkohlenteerpech mit Steinkohlenteer-Schweröldestillaten, siehe **G. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 449.**

Zur Herstellung eines festen, in der Lack- und Firnisfabrikation oder als Bienenwachsersatz verwendbaren Teerproduktes destilliert man ein Gemenge von Teer, Wasser, Kalk und Kohlenstaub. Der Kalk bindet die Säuren und Schwefelverbindungen und einen Teil der Kohlenwasserstoffe des Teeres und erhöht den Destillationspunkt. Als Nebenprodukte gewinnt man Retortenkoks und brennbare Gase. **(D. R. P. 238 842.)**

Zur Herstellung eines flüssigen Brenn- oder Leuchtstoffes aus Neutralteer oder aus dem flüssigen Rückstand, der nach Abdestillieren der flüchtigen Teerbestandteile verbleibt, mengt man das Ausgangsmaterial mit stark verdünnter, wässeriger Alkalilösung, läßt einige Zeit stehen, destilliert die abgezogene Teerschicht und fängt die nach Abtrennung des übergegangenen Wassers destillierende ölige Fraktion auf, die ein sehr dünnflüssiges, schwach riechendes Produkt von hohem Heizwert darstellt, während der Rückstand Asphaltpech liefert. **(D. R. P. 277 502.)**

Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von Rohteer für die Destillation sind durch die vorherige Lösung der vorhandenen Ammoniaksalze durch Erhitzen mit Alkalien auf 90—100° und Entfernung der erhaltenen wässerigen Lösung gekennzeichnet. **(D. R. P. 287 962.)**

Über die Gewinnung von reinem Teerfettöl für kosmetische Zwecke s. **[479]**.

Zur Verflüssigung bzw. Flüssighaltung gereinigter, farbloser, hochsiedender Steinkohlenteerdestillate setzt man ihnen hochsiedende Destillate von Wachholderteer oder anderen Holzteerarten oder Ichthyolöl zu. Die an und für sich dermatherapeutisch wertvollen, von 220 bis 350° siedenden Fraktionen werden durch diesen Zusatz in den genannten Eigenschaften eher verbessert und neigen nicht zur Ausscheidung von Naphthalin oder Anthracen, die sonst das Festwerden des Öles herbeiführen. **(D. R. P. 175 384.)**

Zur Verbesserung von Teeröl erhitzt man es mit Salzsäure und kleinen bzw. größeren Mengen Tetrachlorkohlenstoff und treibt dann einen Teil des Reaktionsgemisches ab bzw. unterläßt das Abtreiben im letzteren Falle. Man erhält so ein schwach riechendes, braunes, sehr viscoses Öl von bedeutender Konservierungskraft. **(D. R. P. 218 715.)**

Zur Vorbereitung von schweren Teerölen für Imprägnier-, Konservier- und Desinfektionszwecke behandelt man sie mit alkoholischen Metallsalzlösungen (Cu, Hg, Ag, Zn, Cd, Al, Sn) bzw. mit den wasserlöslichen Metallsalzen selbst und scheidet die etwa gebildete wässerige Schicht ab. Geruch, Farbe und antiseptische Wirkung der Öle werden so verbessert, die Viscosität erhöht. **(D. R. P. 121 901 und 129 167.)** Nach dem Zusatzpatent läßt sich die antiseptische Wirkung der Teeröle dadurch erheblich steigern, daß man sie mit neutralen oder sauren Metallsalzen der Essigsäurereihe von der Propion- bis zur Caprinsäure bzw. den analogen Gliedern der Akrylsäurereihe oder mit den Lösungen dieser Salze mischt. **(D. R. P. 168 611.)**

Zur Gewinnung hochbitumenhaltiger Öle aus Steinkohlenteer verrührt man ihn mit 90% Benzol, trennt die Benzollösung vom Rückstand ab und vertreibt das Benzol aus der Lösung. Man erhält so im Gegensatz zur direkten Destillation des Teeres die sonst zersetzlichen Stoffe in unveränderter Form und damit Öle, die sich wegen der Leichtigkeit mit der sie tief in das Holz eindringen, zur Holzimprägnierung eignen. **(D. R. P. 227 492.)**

Als Lösungs-, Trennungs- und Extraktionsmittel für die festen Bestandteile des Teeröles, besonders des Naphthalins, und Anthracens eignet sich schon bei Temperaturen bis zu 30° das Tetrahydronaphthalin. **(D. R. P. 301 651.)**

271. Braunkohlen-, Generator-, Torf-, Tieftemperaturteer-(öl-)aufarbeitung.

Graefe, E., Die Braunkohlenteerindustrie. Halle 1906. — Scheithauer, W., Die Schwelteere, ihre Gewinnung und Verarbeitung. 2. Aufl. Leipzig 1922.

Ein Stammbaum, der den Reichtum des Braunkohlenteeres an Derivaten von wirtschaftlicher Bedeutung darstellt, zusammengestellt von **H. Sens**, findet sich in **Braunkohle 19, 522.**

Die üblichen Destillationsverfahren versagen beim Versuch, sie auf den Braunkohlengeneratorgasteer anzuwenden, da der stark wasserhaltige Teer zu stark schäumt, und ebenso ist die Aufarbeitung mit Kalk, der wohl das Wasser binden würde, nicht zu empfehlen, da ein unverwertbarer Koks-Kalkrückstand entsteht. Nach Untersuchungen von **F. Fischer** und **W. Schneider** gelangt man zu einem befriedigenden Ergebnis, wenn man den Teer mit der 1,5-fachen Menge Braunkohlenbrikettpulver zu einer zähen Masse verknetet, aus dieser Briketts bildet und sie entweder destilliert, wobei man 18% Heizöl und weitere 18% wasserfreies Rohöl und ferner einen bröckligen Rückstand mit dem Heizwert von rund 7000 WE erhält, oder einfacher noch, die Briketts nach dem Erhärten an der Luft extrahiert. Diese Extraktion, die auch unmittelbar aus dem Teer bewirkt werden kann, führt, wenn man Benzin anwendet, zu 40% einer braunen Salbe, die sich als Ersatz für die animalischen Öle zum Fetten und Abtranen des Leders eignet und weiter zu einem Rückstand, der, mit Benzol extrahiert, weitere 20% firnisartiger Körper liefert. Jenes Benzin-Salbenprodukt kann in Sodalösung mit Ozon entfärbt und desodoriert werden, ferner liefert auch die alkalische Lösung durch Ansäuern noch ein verwertbares Produkt in Form brauner zäher Fettsäure. **(Stahl u. Eisen 36, 549.)**

Ursprünglich reinigte man Braunkohlenteeröle wie Erdöl und andere Mineralöle mittels konzentrierter Schwefelsäure [231] und arbeitete diese, wie in **D. R. P. 36 372** dargelegt ist, durch fraktioniertes Abtrennen der durch Verdünnung der Säure gebildeten Schichten auf reine Säure oder schwefelsaures Ammon auf.

Zur Aufarbeitung der über 300° siedenden Bestandteile des Erdöles oder Braunkohlenteeröles mischt man sie mit 5% 80proz. Essigsäure, läßt absetzen, zieht das Öl von der sauren Flüssigkeit ab, wäscht es und behandelt es schließlich zur Entfernung der letzten Säureanteile mit 10% Natronlauge vom spez. Gewicht 1,4. Die Essigsäure soll bei diesem Verfahren die harzigen Körper der Teeröle aufnehmen. Nach einem anderen Verfahren befreit man die Teeröle dadurch von den harzigen Stoffen, daß man jene mittels der unter 300° siedenden Bestandteile der Öle übertreibt, also eine Erdöl- bzw. Benzindampfdestillation vornimmt. Aus dem erhaltenen Gemenge der schwer flüchtigen und leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe entfernt man die letzteren durch fraktionierte Destillation und erhält als Rückstand das Schmieröl, während die Harze im ersten Kessel zurückbleiben. **(D. R. P. 80 787 und 81 687.)**

Zur Verarbeitung von Braunkohlen- oder Generatorteer behandelt man ihn bei mäßiger Wärme mit zur vollständigen Lösung des Teeres unzureichenden Alkoholmengen, trennt die die alkohollöslichen als Kreosot bezeichneten Bestandteile enthaltende Spritlösung von den unlöslichen Bestandteilen ab und verarbeitet die alkoholische Lösung nach Entfernung des Lösungsmittels wie üblich. Man erhält so auch aus bitumenarmen Schwelkohlenprodukten eine gesteigerte Ausbeute an niedriger siedenden Ölen und an festem Paraffin. Besonders der bisher nicht verarbeitbare Generatorteer liefert bei der Alkoholbehandlung alkoholunlösliche Anteile von so guter Beschaffenheit, daß sie mit Nutzen auf Öle und Paraffin verarbeitet werden können. **(D. R. P. 232 657.)**

Das Verfahren des **D. R. P. 216 459** zur Reinigung von rohem oder vorbehandeltem Erdöl zwecks Ausscheidung der aromatischen und ungesättigten schweren Kohlenwasserstoffe läßt sich nach dem Zusatzpatent auch auf Braunkohlenteer oder seine Destillate anwenden. Man vermag so die Gasölfraktion der Braunkohlenwasserstoffe mit flüssiger, schwefliger Säure in der Kälte zu spalten, wobei man beim Vergasen der ungelöst gebliebenen Kohlenwasserstoffe ein besseres Gas erhält als aus dem nicht vorbehandelten Produkt. Ebenso kann man aus Solaröl die aromatischen und cyclischen Kohlenwasserstoffe entfernen; die zurückbleibenden ungelösten Kohlenwasserstoffe bedürfen dann zu ihrer Raffination viel weniger Schwefelsäure, um ein farbloses Vaselinöl zu geben. **(D. R. P. 277 288.)**

Das Verfahren zur Reinigung des Generatorgasteeres bzw. seiner Rohdestillate nach **D. R. P. 216 459** und **297 181** mittels flüssiger schwefliger Säure, wodurch die sauerstoffhaltige und die ungesättigten wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffe entfernt werden, ist in **D. R. P. 305 861** weiter ausgeführt.

Ein Verfahren zur Extraktion von Ölteer und Entharzung der entfallenden Schmieröle ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Teer zunächst bei 200 oder 250° destilliert und ihn dann heiß aus der Blase in besonderer Apparatur mit Ätzkalk oder anderen harzsäurebindenden Chemikalien zusammenbringt, nach dem Erkalten mit der doppelten Menge Äthylalkohol versetzt und mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur rührt. **(D. R. P. 315 554.)**

Zur Trennung des Paraffins von dem Neutralöl und dem sauerstoffhaltigen Anteil des Destillates von Generator- oder Tieftemperaturteer fällt man das Destillat fraktioniert, mit wässerigem Pyridin und scheidet so in der Kälte das Paraffin aus, während aus dem Filtrat nach Abscheidung noch vorhandener Paraffinreste mit wenig Wasser durch stärkere Verdünnung das Neutralöl, also der flüssige, in Alkali nicht lösliche Teil der Kohlenwasserstoffe zur Abscheidung gelangt. **(D. R. P. 319 656.)**

Zur Gewinnung viscoser Öle erhitzt man die über 250° siedenden, nicht viscosen Braunkohlenteeröle einmal destillierten Tieftemperaturteeres mehrere Stunden auf 300° im Autoklaven und erhält so durch Polymerisation (kaum durch Oxydation) je nach der Einwirkungsdauer beträchtlich dickere Schmierölprodukte **(W. Schneider, Kohleabhandlungen 2, 145.)**

Zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen neben Alkalisalzen hochmolekularer Carbonsäuren unterwirft man Carbüre (Teerprodukte aus Braunkohle, Schiefer, Torf oder Asphaltbitumen, ferner von der Abfallsäure getrenntes Säureharz oder Erdölpech) unter Durchmischung mit Hilfe von Gasen der spaltenden Wirkung einer Alkalischmelze. Man gewinnt so aus den Gas- oder Erdölen oder deren Crackungsprodukten oder Schwefeldioxydextrakten z. B. aus 100 kg Gasöl und 100 kg Ätzkali bzw. aus Braunkohlenteer 45 kg Alkalisalze, 30 kg Leuchtöl (Siedepunkt 150—220°), 35 kg Ölrückstand und 90 kg unverändertes Kaliumhydroxyd, oder aus Hallenser Paraffingasölen, dessen Jodzahl durch Crackdestillation auf 150° erhöht wurde, 60 kg Alkalisalze, 35 kg Benzin und Leuchtöl (Siedepunkt 80—220°) und 15 kg Ölrückstand. Man kann auch statt mit Ätzalkalien zu schmelzen, mit Alkalilaugen in der Weise erwärmen, daß sich während des Abblasens von Öl- und Wasseranteilen in der Reaktionsmasse das schmelzende Alkali erst bildet, so daß z. B. bei der Verarbeitung von Braunkohlenteeröl 40% des Gasöles als Seifen zurückbleiben, aus denen sich mit verdünnter Schwefelsäure dunkle, teilweise ungesättigte Carbonsäuren abscheiden. Die Reaktion ist auch auf jene Ester anwendbar, die man durch Anlagerung von Schwefelsäure (Essigsäure usw.) an die Olefine des Braunkohlenteeröles gewinnt. Die Alkalisalze der Carbonsäuren lösen sich leicht in Wasser, zeigen gute Schaumwirkung und dienen als Seifenersatz. **(D. R. P. 314 745, 314 746 und 314 747.)**

Das Verfahren des **D. R. P. 314 358 [272]** (Holzteeraufarbeitung) kann man auch auf andere Teerarten wie Braunkohlen- oder Torfteer auch Harzteer anwenden, diese also durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf zwischen 220 und 250° spalten und gewinnt so aus den übergehenden, von Pech befreiten Ölen durch Behandlung mit Sodalösung und Nachwaschen mit Wasser die sauren Bestandteile, die zum Teil als saure Salze auskrystallisieren (Arachinsäure) und abfiltriert werden und zum Teil durch Übersättigen des durch Waschen mit leichten Ölen von mitgelösten nichtsauren Ölen befreiten Filtrates mit Mineralsäure ausgefällt werden. Aus diesem Teil gewinnt man dann durch Destillation unter 15 mm Druck bei 190° Tallölsäure, Palmitin-, Öl- und Arachinsäure, jedoch keine Abietinsäure. **(D. R. P. 315 417.)**

272. Holz- und Torfteer.

Holzteer entsteht bei der Holzverkohlung in Meilern oder Trockendestillationsapparaten **(Bd. II [115])**, und zwar in der Menge von 3,5—5,5%, bezogen auf das Trockengewicht des Holzes. Bei einer Destillationstemperatur von weniger als 400° enthalten die Teere aus Kiefern-, Fichten-, Birken- und Buchenholz (in derselben Reihenfolge): 68—62% Kohlenstoff, 7—6,5% Wasserstoff und 24,7—31,7% Sauerstoff nebst Stickstoff. Die Hauptbestandteile des Birkenholzteeres sind Guajakol und Kresol, ferner ist auch noch das den Hauptbestandteil des Buchenholzteeres bildende Kreosot vorhanden. Der hohe Sauerstoffgehalt, gegeben durch den Gehalt der Holzteere an Phenolen und ihrer Ester (p-Kresol, Guajakol, Kreosot usw.), die durch Destillation abgetrennt werden, bedingt den Wert des Holzteeres. Er dient auch in rohem Zustande wegen seiner hohen keimwidrigen Kraft als desinfizierendes Imprägnier- und Anstrichmittel. Aus dem Nadelholzteer gewinnt man das Kienöl [71], aus dem Birkenholzteer ein für die Juftenlederfabrikation wichtiges Teeröl **(Bd. II [380])**.

Eine erschöpfende Arbeit von **J. A. Mjöen** über die chemische Zusammensetzung des norwegischen, aus Sägespänen bzw. in Meilern gewonnenen Holzteeres findet sich in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 97.**

Die bei der Reinigung der rohen Hartholzdestillate aus dem Teer neben Essigsäure und Alkohol gewinnbaren, niedrig siedenden Holzteeröle, die wertvolle Lösungsmitteleigenschaften besitzen, lassen sich durch Hydrogenisierung zum größten Teil entfärben und auch von ihrem unangenehmen Geruch befreien, ohne daß im übrigen die physikalischen und chemischen Eigenschaften merklich beeinflußt werden. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 99.)**

Ein Gemisch von Holzteer mit 10% Alaun, gelöst in heißem Wasser, und 5% Ammoniak eignet sich nach **Ö. P. v. 24. Okt. 1885** zum Wasserdichtmachen von Stoffen, zum Konservieren von Leder oder zu Anstrichen und im weiteren Gemisch mit 30% Talg, Stearin oder Wachs, gelöst in der gleichen Menge Terpentinöl, als Gerbmittel.

Zur Herstellung eines bei gewöhnlicher Temperatur festen, schwachriechenden, in Alkali löslichen Produktes aus Buchenholzteer behandelt man 100 kg des Teeres nach **D. R. P. 168 446** so lange bei 120—150° mit Luft, bis eine Probe sich in Alkali klar löst. Das Präparat soll für billige Seifen oder auch zur Herstellung dunkler Farblacke, Sikkative, Imprägnier- und Desinfektionsmittel dienen. Nach Zusatz **D. R. P. 175 633** kann man Harzöle ebenso behandeln, um einen in Alkali löslichen Rückstand und ölige und wässerige Destillate zu erhalten. Das Produkt gleicht dem Kolophonium, ist wie dieses aus alkalischer Lösung aussalzbar und mit Metall- oder Erdalkalisalzen fällbar. Es unterscheidet sich vom Holzteer durch seinen schwachen Geruch, seine Festigkeit und den Glanz der spröden Masse und von anderen löslichen Produkten dieser Art, z. B. vom Pixol-Resol dadurch, daß es sich ohne Zusatz von Seife oder

Holzgeist in Alkalien löst. Als Nebenprodukt kann man bei dem Verfahren Holzessig gewinnen. Nach einem weiteren Zusatzpatent ersetzt man den Buchenholzteer durch Birkenholzteer und kondensiert die bei der Behandlung mit Luft entweichenden Dämpfe zur Gewinnung öliger und wässeriger, leicht trennbarer Destillate. **(D. R. P. 171 379.)**

Zur Gewinnung von gehärteten Holzteerölen behandelt man die Holzteeröle mit soviel einer alkalischen Lösung, daß 40% der vorhandenen Phenole gelöst werden, destilliert die erhaltene Lösung, wobei sie sich teilweise oxydiert, neutralisiert dann das Kreosot, löst abermals in Alkali und destilliert schließlich erneut wieder unter Oxydationsbedingungen. **(A. P. 1 199 271.)**

Zur Gewinnung niedrig siedender Bestandteile aus Teerprodukten und Harzarten erhitzt man sie in Gegenwart von krystallwasserhaltigen Metallhalogeniden oder an deren Stelle mit Kieselgur mit oder ohne Anwendung von Druck und erhält so nach evtl. wiederholter Destillation der Destillate z. B. aus 100 Tl. Kreosotöl bei 200° ohne Katalysator 4,3%, mit 25% krystallisiertem Calciumchlorid 30% und mit 25% Kieselgur 41% Leichtöl. **(D. R. P. 310 171.)**

Zur Gewinnung höherer Fettsäuren und anderer organischer Säuren aus Holzteer destilliert man ihn fraktioniert im Vakuum und arbeitet die unter 15 mm Druck bei 190—235° übergehende Fraktion auf. Man erhielt so aus Kiefernholzteer 2,8% Ölsäure, 4,8% Palmitinsäure, kleine Mengen Tallölsäure (flüssige Abietinsäure) und Abietinsäure. **(D. R. P. 314 358.)** Nach dem Zusatz-Patent kann man den Holzteer auch durch Torf- oder Braunkohlenteer ersetzen. **(D. R. P. 315 417.)**

Eine Besprechung dieser beiden Verfahren betreffend Gewinnung von höheren Fettsäuren und anderen organischen Säuren aus Teeren von **E. Börnstein** findet sich in **J. f. Gasbel. 63, 90.**

Zur Verarbeitung von Laubholzteer erhitzt man ihn mit 7% 46grädiger Natronlauge unter Druck während 2—3 Stunden auf 160°, entfernt dann aus der in eine Destillationsblase überführten Masse das Wasser bei 80° im Vakuum und destilliert nun bis zu 320° 50% Rohöl ab, wobei als Rückstand 37% Seife verbleiben. **(D. R. P. 334 518.)**

Studien über Torfteer veröffentlicht **E. Börnstein** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 1, 71.** Über die Urteergewinnung aus Torf siehe auch **G. Keppeler, Zeitschr. f. angew. Chem. 1921, 327.**

273. Teer- (Cumaron-), Benzolwäscherharze. Literatur und Allgemeines.

Eine Literaturzusammenstellung über Cumaronharz findet sich in **Farbenztg. 1917, 12.**

Über die Eigenschaften der Cumaron- und Indenharze siehe auch **G. Krämer** und **H. Spilker, Ber. 33, 2257.**

Die Unterscheidung der Cumaronharze durch Feststellung der Farbe, Härte und Konsistenz ist in **Kunststoffe 1919, 190** beschrieben.

Über die große Verwendungsmöglichkeit des säurefreien und billigen Cumaronharzes siehe **A. Koch, Pharm. Ztg. 59, 938.**

Das Cumaronharz ist kein Abfallprodukt, sondern ein Fabrikat u. zwar ein Teerölpolymerisationsprodukt, das im wesentlichen aus verschiedenen Mengen Paracumaron und Parainden besteht, in der Konsistenz mit allen Übergangsstufen und abhängig von der Temperatur zähflüssig bis hart ist und sich durch seine Neutralität, chemische Indifferenz und den Mangel einer Säure- oder Verseifungszahl auszeichnet, so daß es auch keine Trockenstoffe aufzunehmen vermag. Immerhin verharzt das Produkt in dünner Schicht unter dem Luftsauerstoffeinfluß durch Polymerisation, wobei ein möglichst hoher Gehalt an Parainden diesen Trockenvorgang vor allem begünstigt.

Zur Verminderung der zahlreichen Cumaronharzmarken des Handes empfiehlt **J. Marcusson** in einer umfassenden Abhandlung, die vor allem die Untersuchung der Cumaronharze zum Gegenstand hat **(Chem.-Ztg. 1919, 43, 109 u. 122)**, die einheitliche Herstellung des Produktes in folgender Weise: Man sorgt durch möglichst schnelle Beseitigung der auf das Teerdestillat zur Einwirkung gebrachten Schwefelsäure für Entfernung der Säureharze, bzw. verhindert deren Ausscheidung und geht von vornherein von der zwischen 160 und 180° siedenden Solventnaphthafraktion aus, wodurch der Übergang von öligen Stoffen in das Cumaronharz vermieden wird, besonders wenn man die mit Schwefelsäure nicht in Reaktion tretenden Anteile mittels Wasserdampfes evtl. im Vakuum abtreibt. Um ganz helle, bei 160° schmelzende Cumaronharze zu erhalten, vermeidet man die Bildung der jenen Schmelzpunkt unter 65° herabdrückenden Modifikation des polymerisierten Indens dadurch, daß man statt mit Schwefelsäure die Polymerisation mit einem Metallsalz vornimmt.

In besonders heller Form gewinnt man sie nach **Wendriner,** wenn man die Polymerisation mit wenig Schwefelsäure bei niederer Temperatur vollzieht. **(M. Bottler, Kunststoffe 5, 277.)**

Zur Aufarbeitung der aus den Benzolwäschern kommenden rotbraunen Reinigungssäure verdünnt man sie mit den von der Nachwäsche herrührenden saueren Abwässern und erhält so außer der unten befindlichen verdünnten Schwefelsäure, die zur Pyridin- und Chinolinbasenextraktion aus Rohbenzolen dient, Säureharz, das zur Entfernung der Schwefelsäure und der Benzolkohlenwasserstoffe mit Dampf ausgeblasen wird, worauf man den Rückstand zwecks Lösung des Cumaronharzes und Entfernung von 20—40% des Säureharzes mit heißem Schwerbenzol, Putzöl oder Solventnaphtha behandelt. **(E. Glaser, Seife IV, 109.)**

Nach den neuesten Untersuchungen von **J. Marcusson** sind die Steinkohlenteerharze nicht ursprünglich in der Kohle vorgebildet, sondern sie entstehen erst, wie sich durch Nachahmung

des Vorganges erweisen läßt, durch Sauerstoffaufnahme aus den Destillaten der Kohle. Diese Harze sind demnach den Asphalten analog gebaut, unterscheiden sich von ihnen nur durch ihren aromatischen Charakter und sind daher als aromatische Asphalte zu bezeichnen. Sie unterscheiden sich prinzipiell von den Phenolformaldehydharzen (Formoliten) durch den Mangel an Phenolen. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1919, 385.)**

Bei der gewöhnlichen Aufarbeitung der Urteer-Kohlenwasserstoffraktion 155—185° mittels Schwefelsäure erhält man nur 0,05% des Urteers an dunkelbraunem, kaum harzartigem Cumaronharz. Unterwirft man jedoch die Phenole des Urteers der Crackdestillation und verarbeitet die so gewonnene Fraktion, so erhält man gelbes, hartes Cumaronharz, das demnach nur durch einen Überhitzungsvorgang aus dem primär gebildeten Urteerphenolen entstanden sein kann, in befriedigender Ausbeute. **(W. Gluud und P. K. Breuer, Zentr.-Bl. 1919, IV, 1071.)**

Die Cumaronharze des Handels sind teils feste, spröde, teils zähflüssige und klebrige Produkte von dunkler, manchmal schwarzer, meist jedoch gelber bis brauner Farbe, harzartigem, mattem bis glänzendem, undurchsichtigem, in dünnen Stücken durchscheinendem Aussehen. Sie riechen zuweilen, wenn auch nicht aufdringlich, nach Teer und besitzen einen Schmelzpunkt zwischen 55—65° bzw. in den dunklen Sorten zwischen 80—105°, während die zähflüssigen Produkte bei 40° erweichen und bei etwa 50° schmelzen. Die Harze lösen sich in den meisten Lacklösungsmitteln und hinterlassen nach dem Verdunsten auf den verschiedenartigsten Körpern durchsichtige, beständige Überzüge. Am besten löst sich Cumaronharz in Solventnaphtha I oder II und liefert so einen guten Lack, der während des Krieges besonders als Granatenanstrichfarbe viel benutzt wurde. Seinen intensiven Geruch kann man durch Zusatz von Benzin etwas abschwächen. Die so erhaltenen hochglänzenden bis matten Überzüge werden nach einiger Zeit recht hart und später im Verlaufe des Durchhärtungsprozesses spröde und rissig, so daß man zur Erhöhung ihrer Haltbarkeit elastisch machende Zusätze mitverarbeiten soll (Leinöl oder Linoxyn). Umgekehrt werden zähflüssige Cumaronharze durch Zusatz von Kopal oder Bernstein gehärtet, während die von Natur aus zähharten Harze ohne weiteren Zusatz verarbeitet werden können. **(Krumbhaar, Farbenztg. 21, 1086** bzw. **1011.)**

Das Cumaronharz soll für die verschiedenen Verwendungszwecke zur Herstellung von Lacken und Anstrichmitteln oder auch von Lithographenfirnis, in der Sprengstoffindustrie an Stelle von Kolophonium, als Klebmittel für Linoleum, als Rostschutzmittel usw. keine freie und in letzterem Falle auch keine gebundene Schwefelsäure enthalten, da diese Verbindungen rostbildend wirken.

274. Cumaron-(Inden-)harzgewinnung und -verarbeitung.

Zur Herstellung eines harzähnlichen Körpers unterwirft man die wiederholt mit Wasser gewaschene Erdölabfallschwefelsäure der Destillation bei 250°, bläst, wenn die bis dahin siedenden Öle abgegangen sind, 48 Stunden Luft durch das Öl und erhält so einen tiefbraunen harzähnlichen Körper, der in Fetten, Ölen und organischen Lösungsmitteln löslich ist und mit Kautschuk verschmolzen ein elastisches Isoliermaterial gibt. **(D. R. P. 3577.)**

Zur Verwertung der bei der Reinigung des Teeres abfallenden Schwefelsäure arbeitet man sie nach der in **D. R. P. 34 947** beschriebenen Weise unter gleichzeitiger Gewinnung eines Anstrichmittels auf.

Nach **D. R. P. 53 792** erhält man das sog. „Cumaronharz" aus den zwischen 160 und 180° siedenden Anteilen des Steinkohlenteers (Schwerbenzol) durch Behandlung der Flüssigkeit mit Pikrinsäure, worauf die erhaltenen Pikrinsäureverbindungen des Harzes durch Wasserdampf zerlegt werden. Es läßt sich an Stelle der Weichharze oder Weichpeche verwenden, wenn der beim Erhitzen auftretende scharfe Teergeruch und die braunschwarze Färbung des Produktes nicht stören. — Zur Herstellung im Großen vermischte man ursprünglich die cumaronharzhaltige Schwerbenzolfraktion zur Gewinnung des Harzes einfach mit konzentrierten Mineralsäuren.

Nach **D. R. P. 253 437** gewinnt man ein in der Lack- und Firnisindustrie verwendbares, nicht klebendes, hartharzähnliches Ersatzprodukt durch Erhitzen der Polymerisationsprodukte des Cumarons und Indens während 3—5 Stunden in einem Luftstrom auf schließlich 280°.

Zur Herstellung eines hochwertigen reinen und hellen Cumaronharzes und wohlriechender, wasserheller, im Lichte nicht nachdunkelnder Solventnaphtha verrührt man Schwerbenzol vom Siedepunkt etwa 160—180° nach evtl. Entfernung der sauren und basischen Öle mit 3—5 Vol.-% 60grädiger Schwefelsäure und sodann unter stetem Rühren mit höchstens 0,25 Vol.-% konzentrierter Schwefelsäure in dünnem Strahle, bis die Temperatur auf 110—120° gestiegen ist, zieht die harzfreie Säure ab, neutralisiert und destilliert wie üblich. Bei Verwendung von 0,50% konzentrierter Säure wird das Cumaronharz etwas dunkler. Bei dem Verfahren, das neben den genannten Produkten auch noch die in der Rohfraktion enthaltenen Phenole und Pyridinbasen liefert, entstehen die Säureharze in kaum nennenswerter Menge. **(D. R. P. 270 993.)** Nach dem Zusatzpatent verwendet man statt der 60grädigen Schwefelsäure konzentrierte Säure unter Anwendung künstlicher Kühlung oder verzögert entsprechend den Zusatz der konzentrierten Schwefelsäure zur Vermeidung jeder Überhitzung des Harzes beim Abdestillieren der Naphtha. Wenn man dafür sorgt, daß die Temperatur beim Zugeben der geringen Menge (0,25—0,40 Vol.-%) konzentrierter Schwefelsäure nicht über 40—50° steigt, so erhält man ein citronengelbes, bei 80—100° schmelzendes, hochwertiges Cumaronharz und vermeidet Nebenumsetzungen und Sulfonierungen, die den Siedepunkt, das spezifische Gewicht und die Lichtbeständigkeit des gleich-

zeitig entstehenden wohlriechenden, wasserhellen Solventnaphthaproduktes ungünstig beeinflussen. Außerdem wird bei Verwendung konzentrierter Schwefelsäure in so geringer Menge an 60grädiger Säure, von der 3—5% nötig waren, gespart. **(D. R. P. 281 432.)**

Zur Gewinnung eines Grundmateriales zur Bereitung von Lacken und Firnissen erhitzt man Paracumaron und Parainden für sich oder zusammen, ohne oder mit Zusatz pflanzlicher oder tierischer Öle, mit Schwefel oder Chlorschwefel mit oder ohne Druck und löst die Produkte in flüchtigen Lösungsmitteln auf. **(D. R. P. 277 605.)**

Zur Herstellung eines hellfarbigen, springharten Cumaronharzes verrührt man mit Säure polymerisierte Solventnaphtha mit einem geringen Überschuß von Alkali- oder Erdalkalicarbonaten in trockener Pulverform, bis die Säure völlig neutralisiert ist, oder arbeitet mit jenen Carbonaten, denen man geringe Mengen Natrium- oder Bariumsuperoxyd zugesetzt hat, läßt absitzen, filtriert oder zentrifugiert und destilliert die flüchtigen Bestandteile ab. Man erhält so ein völlig neutrales, salzfreies Produkt. **(D. R. P. 294 107.)**

Über die Gewinnung harzartiger, als Klebmittel, zur Seifenherstellung oder für sonstige Zwecke dienender Körper als Abfallprodukte bei der Benzolreinigung siehe auch **D. R. P. 299 073.**

Zur Herstellung eines alkohollöslichen Cumaronharzes behandelt man rohe Solventnaphtha oder Schwerbenzole ohne vorhergehende Entfernung der Basen und Phenole jedenfalls bei Gegenwart von Phenolen mit konzentrierter Schwefelsäure oder Sulfosäuren und destilliert aus den erhaltenen Polymerisationsprodukten das Cumaronharz ab. In dieser Form ist es wegen seines Phenolgehaltes direkt zur Lösung im Spiritus und damit zur Herstellung von Lacken und Firnissen geeignet. **(D. R. P. 302 543.)**

Zur Gewinnung eines Cumaronharzes mit der Jodzahl unter 50 polymerisiert man in Solventnaphtha gelöstes Rohcumaron mit konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt das Harz schließlich im Vakuum auf 180°. **(A. P. 1 416 062.)**

Zur Gewinnung hochmolekularer harzartiger Basen, behandelt man Steinkohlenteer, der in dem Verfahren zugleich gereinigt wird, nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile und phenolartigen Körper zuerst mit stark verdünnter und dann mit mäßig konzentrierter Mineralsäure, da beobachtet wurde, daß das nach der üblichen Reinigungsweise im Teer verbleibende Säureharz aus in konzentrierter Säure schwerlöslichen Salzen hochmolekularer, bisher im Teer nicht nachgewiesener Basen und deren Verbindung mit Phenolen und nichtbasischen Stoffen besteht, die kolloidale Natur besitzen und beim Ausfallen große Mengen gewöhnlicher Teerbestandteile mit niederreißen. Das Säureharz enthält aber außerdem noch Substanzen, die zwar in den Basen, nicht aber in dem von ihnen befreiten Teer löslich sind. Die bisherigen Reinigungsverfahren des Teers hatten nun darum nicht den gewünschten Erfolg, weil die Salze der Basen in Phenolen leicht löslich sind und darum im phenolhaltigen Teer gelöst bleiben und dessen Gehalt an Säure und Asphaltstoffen verursachen. Dieses auch auf schwere Teeröle anwendbare Verfahren führt besser zum Erfolg als die üblichen Aufarbeitungs- und Reinigungsmethoden. **(D. R. P. 303 273 und 304 306.)**

Zur Herstellung heller Harzlösung, die man unmittelbar Harzlacken, besonders jenen aus Cumaronharzen, zwecks Beschleunigung der Trocknung der Anstriche zusetzen oder die man auch als hellgelbe Pulver isolieren kann, trennt man die unter Verhütung der Verkohlung unter Erwärmung aus Abfallschwefelsäure mit Wasser abgeschiedenen und mit Benzol aufgenommenen Harze in dieser Lösung von der verdünnten Schwefelsäure ab. **(D. R. P. 319 011.)**

Zur Aufhellung von Cumaronharz und zur Erhöhung seines Schmelzpunktes behandelt man es bei Gegenwart eines Lösungsmittels mit konzentrierter Schwefelsäure, neutralisiert mit Kalk, filtriert und vertreibt das Lösungsmittel. Man löst z. B. 1 Tl. des Harzes vom Schmelzpunkt 40° in 5 Vol.-Tl. Benzol, erwärmt nach Zugabe von 0,2 Tl. konzentrierter Schwefelsäure etwa 30 Minuten im Wasserbade, gießt dann die klare Benzollösung ab, neutralisiert sie mit wässerigem Kalkbrei, dampft ein und erhält so ein durchsichtiges, in Benzol klar lösliches Harz vom Schmelzpunkt 61°. Das Verfahren läßt sich auch auf Teerfraktionen anwenden. **(D. R. P. 325 575).**

Nach **A. P. 1 865 423** wäscht man die bei der Herstellung von Harzen aus Erdölbestandteilen erhaltenen polymerisierten Produkte vor der Weiterverarbeitung mit einer Säurelösung.

In **Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 1921, 69** empfiehlt **J. Marcusson** die Polymerisation des Cumarons und Indens, die zwecks Erhöhung des Schmelzpunktes der Harzstoffe von 65 auf 100° ausgeführt wird, nicht mit Schwefelsäure, sondern durch Metallsalze zu vollziehen.

275. Pech, Kunstpech.

Deutschl. Pech (ohne Steinkohlenpech) ½ 1914 E.: 11 747; A.: 17 602 dz.
Deutschl. Steinkohlenpech ½ 1914 E.: 77 71; A.: 472 267 dz.

Über die künstlichen Peche und Asphalte siehe **E. J. Fischer, Kunststoffe 1911, 421, 447, 471.**

Pech ist der Rückstand der trockenen Destillation von Teer, Erdöl-, Benzol-, Fett- und Wachsarten und stellt einen brüchigen Körper mit muscheligem Bruch dar, der keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern nur einen Erweichungspunkt besitzt. Die meisten Peche natürlicher Art sind zum Unterschied von industriellen Pechsorten in wasserbadwarmem, flüssigem Bakelit unlöslich. Neuerdings kommen neben dem Baumwollsamenpech, dem sog. Kautschukpech, auch noch die Rückstände der Glycerinverarbeitung, der Sulfitablauge und der Erdöl-Säureharzdestillation als dementsprechend benannte Pechsorten in den Handel.

Über das schwarze, pastenartige, im Wasserbade flüssig werdende Palmpech und seine Eigenschaften siehe das kurze Referat in **Zentr.-Bl. 1919, IV, 1019.**

Eine Vorrichtung zum Verflüssigen von Pech, Asphalt, Harz, Dickteer oder Bitumen auf großen Heizflächen in dünner Schicht unter fortlaufender Trennung des dünnflüssigen vom zähflüssigen und vom stückförmigen Material ist durch **D. R. P. 276 196** geschützt.

Um zerkleinertes Pech, das namentlich im Sommer oder in warmen Gegenden die Neigung zum Zusammenbacken hat, lagerungs- und versandfähig zu machen, umhüllt man die Pechteilchen mit einem ölartigen Überzug aus einem Stoff, der bei mittleren Temperaturen nicht verdampft und zugleich die Heizkraft des herzustellenden Briketts oder die Bindekraft des Pechs erhöht, also z. B. mit Erdöl, Naphthalin, Ölgasteer usw. **(D. R. P. 293 267.)**

Um helle Pechsorten gelb zu färben (dunkle kann man überhaupt nicht gelb färben) verwendet man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 79** Teerfarben, die man in wenig Olein oder Mineralöl löst.

Zur Herstellung pechartiger Körper erhitzt man nach **D. R. P. 184 109** Torf, Braunkohle oder Holz mit Teer unter Druck. Nach **Zusatz D. R. P. 187 001** kann man, statt Stein- oder Braunkohle zuzusetzen, auch Fette, Öle, Kohlenhydrate, Eiweiß oder Gemische dieser Körper verwenden, mit denen man den Teer unter Druck bei höherer Temperatur behandelt. Nach dem Abdestillieren der flüssigen Bestandteile erhält man ein Pech, das sich durch besonders gute Eigenschaften auszeichnet.

Zur Herstellung von Pech aus Teer und Teerölen erhitzt man diese Stoffe nach **D. R. P. 158 781** mit 10—100% 60grädiger Schwefelsäure auf etwa 180°, bis das sich bildende Pech nach Zersetzung der Schwefelsäure und Entfernung der flüchtigen Stoffe die gewünschte Konsistenz erreicht hat. Verwendet man mehr Schwefelsäure, so tritt entweder eine zu weitgehende Verkohlung ein, oder es bilden sich nicht pechartige Körper, wie z. B. im Falle des **D. R. P. 19 202,** wo Naphthalin mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt wird.

Nach **D. R. P. 161 236** erhält man ein glänzendes, gutes Pech aus Wassergasteer, der etwa 5% Wasser enthält, in der Weise, daß man 500 kg des Materiales mit etwas mehr als der theoretischen Menge (77,7 kg) Ätzkalk (oder gebranntem Gips) verrührt, die Masse 2—3 Stunden stehen läßt, vom Kalk abzieht und destilliert. Durch diese vorhergehende Entwässerung wird das Stoßen des Teeres während der Destillation vermieden.

Nach **E. P. 23 680/1904** erhitzt man 100 Tl. Teer oder Teeröl vom spez. Gewicht etwa 1,079 zur Gewinnung eines guten, glänzenden Pechs mehrere Tage auf 100° und leitet während des Erhitzens Luft durch. Die Ausbeute an Pech beträgt nach Abdestillierung der flüchtigen Bestandteile etwa 40%.

Zur Gewinnung von Pech neben öligen und wässerigen Destillaten behandelt man Teer (rohes Kreosotöl) nach **D. R. P. 171 379** und **171 380** bei schließlich 160° so lange mit einem kräftigen Luft- oder Sauerstoffstrom als noch Destillate übergehen und bis eine Probe des Rückstandes in der Kälte pechartig erstarrt. Vgl. **D. R. P. 163 446** und **170 932.**

Über Darstellung von Pech durch Erhitzen von Teer, schwerem Teeröl, Petroleumrückständen oder Schieferöl unter Luftzutritt siehe auch **E. P. 8712/1912.**

Zur Herstellung von Pech aus Teer oder Teerölen behandelt man das wie üblich mit Schwefelsäure in der Hitze behandelte Ausgangsmaterial bis zur hydrolytischen Spaltung der Sulfurierungsprodukte mit überhitztem, gespanntem Wasserdampf und erhält so einen schwefelfreien, wasserunlöslichen Rückstand, der mit den durch die Dampfdestillationen übergegangenen, evtl. fraktionierten Kohlenwasserstoffen verschmolzen wird. Das Material eignet sich wegen seiner Neutralität und Wasserunlöslichkeit besonders für die Dachpappenfabrikation. **(D. R. P. 170 932.)**

Verfahren und Vorrichtung zur Oxydation von flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen, wie Masut oder Teer, um gleichzeitig durch Oxydieren der Masse und Destillieren die Pechausbeute zu erhöhen und die leichtflüchtigen, nicht oxydierten Bestandteile durch Destillation zu entfernen, sind in **D. R. P. 257 963** beschrieben.

Zur Aufarbeitung von Teer und ähnlichen Pech enthaltenden, flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen säuert man den wasserfreien oder höchstens 5% Wasser enthaltenden Rohstoff mit etwa 3% Schwefelsäure an, verrührt die Masse dann mit etwa 4% Erdöl, Benzol oder Naphtha und trennt nach einiger Zeit der Ruhe den leichten Teil von dem dickflüssigen Rückstand ab. Die schweren Öle dienen dann als Pechersatz bei Herstellung von Bindemitteln für Briketts oder Pflastersteine, letzteres besonders deshalb, weil das so erzielte pechartige Produkt nicht wie gewöhnliches Pech bei 40°, sondern erst bei 79° zu erweichen beginnt Die leichten Öle enthalten 50% einer dem besten ägyptischen Bitumen ähnelnden, erdpechartigen Masse, die als Schutzanstrichfarbe dient, der Rest besteht aus Naphtha, Grünöl, Naphthalin, Anthracen usw. und liefert ebenfalls einen nicht blasig werdenden, witterungsbeständigen Schutzanstrich. **(D. R. P. 274 639.)**

Über Herstellung von Pech aus der bei der Benzolreinigung erhaltenen Abfallsäure, die man für vorliegenden Zweck in 170° warme Teeröle oder Teerrückstände einfließen läßt, siehe **D. R. P. 272 189.** Man erhält so neben wertvollen kondensierbaren Dämpfen (Benzol, Naphthalin, Leichtöl) ein als Bindemittel für Briketts besonders gut geeignetes Pech.

Zur Herstellung eines vollkommen neutralen Peches destilliert man nach **Ö. P. Anm. 4268/06** Kolophonium zwischen 230 und höchstens 300°, bis der Destillationsverlust 16—18% beträgt, und verschmilzt den Blasenrückstand nach dem Erkalten auf 100—120° mit neutralem Paraffin.

Nach **Techn. Rundsch. 1911, 99** erhält man ein Pech, das beim Schmelzen dünnflüssig bleibt und, wenn es erkaltet ist, in heißem Wasser von etwa 60° nicht erweicht, aus mittelhartem Steinkohlenpech vom Erweichungspunkt 60° und vom Schmelzpunkt 70° durch Erhitzen mit 10% dunklem, amerikanischem Harz und 18% rohem Montanwachs in einem eisernen Kessel auf 180—200°, worauf man zu 30—50% der Pechmasse eine Mischung von destilliertem Teer mit Schwefel im Verhältnis von 2 : 1 zufließen läßt. Nach Beendigung des Schäumens wird die blanke Pechmasse abgekühlt und in Standgefäße oder Formen abgefüllt.

276. Gehärtetes Pech. — Stearinpech.

Nach **D. R. P. 111 088** erhöht man den Schmelzpunkt von Wachs-, Teer- und Pecharten in der Weise, daß man in das auf mehr als 100—200° erhitzte Material wässerige Salzlösungen oder Suspensionen von kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia, Magnesiumhydroxyd, schwefelsaurem Kalk oder Eisenoxyd eintropfen läßt. Zweckmäßig kürzt man die Dauer des Verfahrens dadurch ab, daß man das ebenfalls verwendbare gewöhnliche Brunnenwasser mit Salzen anreichert. Schon durch einen Zusatz von 3% jener Metalloxyde oder Carbonate wird Asphalt so dickflüssig, daß man ihn bei 200° kaum mehr zu rühren vermag. Wachse und Teere bedürfen größerer Zusätze von 4—8%.

Nach **D. R. P. 174 249** härtet man Pech beliebiger Herkunft durch Erhitzen mit Anthracen und Kalkpulver.

Nach **D. R. P. 228 497** wird die Schmelztemperatur und Feuerbeständigkeit von Pechen (Goudron) wesentlich erhöht, wenn man beispielsweise ein Gemenge von 80 kg Erdharz, 20 kg Leinöl und Hexachloräthan vermischt. Das Chlor tritt, unterstützt von dem Fettsäureester, als Chlorüberträger in die ungesättigten Verbindungen ein und es entstehen neue pechartige Stoffe, deren Schmelzpunkt durchschnittlich um 100° höher liegt als jener der Ausgangsmaterialien. Ein von diesem Produkt verschiedenes, hartpechähnliches, über 150° schmelzendes, glänzendes Material erhält man durch Überleiten von trockenem Chlor über auf 200° erhitzten weichpechartigen Naturasphalt. Das erhaltene Hartpech, das kaum nach Chlor riecht, findet seiner Säurebeständigkeit wegen vielfache Anwendung in der Industrie. (**Löbell, Chem. Rev. 1911, 165.**)

Verfahren und Vorrichtung zum Härten von Kohlenwasserstoffen sind dadurch gekennzeichnet, daß Ozon kurz nach der Entstehung senkrecht auf Kohlenwasserstoffstrahlenbündel zur Einwirkung gebracht wird. Man erhält so besonders gehärtetes Pech, das sich durch seine hohe Bindekraft und seine schnelle Trockenfähigkeit auszeichnet und von dem 5% genügen, um auch nasse Magerkohle bei Anwendung von nur 80 kg Druck auf den qcm in brauchbare Briketts zu verwandeln. (**D. R. P. 249 993.**) Das Zusatzpatent enthält eine Verbesserung in der Apparatur. (**D. R. P. 261 687.**)

Zum Abkühlen und gleichzeitigen Zerkleinern von Pech läßt man es unter Fortführung des erstarrten Gutes mittels einer Verteilungsvorrichtung in Wasser einfließen. (**D. R. P. 224 275.**)

Zur Herstellung von pulverigen oder körnigen Produkten aus schmelzbaren Stoffen von Art der Harze und Peche preßt man diese in geschmolzenem Zustande mit mehreren Atmosphären Druck durch Streudüsen und hält sie nach der ohne Mitwirkung gas- oder dampfförmiger Mittel bewirkten Zerstäubung so lange in der Schwebe, bis durch die stattfindende Abkühlung das Festwerden erfolgt ist. (**D. R. P. 236 477.**) Vgl. **D. R. P. 70 348, 83 267, 86 983, 97 650** und **133 246.**

Ein Verfahren zur Herstellung von harten Pechkörnern ist dadurch gekennzeichnet, daß die geschmolzene Pechmasse in Tropfenform zerteilt und dann gekühlt wird. (**D. R. P. 286 549.**)

Nach **D. R. P. 340 916** läßt man das heiße dünnflüssige Pech in dünnem Strahl in kaltes, auf flachem Boden fließendes Wasser einlaufen und erhält so direkt kleinstückiges, festes Material, das man sofort verladen kann.

Um Pech zu einer äußerst feinkörnigen Masse zu zerkleinern, die sich als Füllstoff für Cellulosekunstmassen eignet, vermahlt man es nach **E. P. 162 727** mit der gleichen Menge Wasser, das $2^1/_2$% Harzseife gelöst enthält, oder mit alkalischer Caseinlösung.

Um Mineralpech gegen Temperaturschwankungen widerstandsfähig zu machen und so ein Brikettbindemittel oder eine asphaltähnliche Masse bzw. eine Firnisgrundlage oder ein Holzkonservierungsmittel zu erhalten, führt man das bituminöse Gut im Gemisch mit 5—20% Erdölrückstand, Fisch- oder Pflanzenöl verflüssigt zur Erhitzung auf 200—500° durch eine mit überhitztem Dampf geheizte Schlange bzw. crackt es nach vorheriger, während des Erhitzens bewirkter Mischung mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen bei 600°. (**E. P. 178 558.**)

Zur Erhöhung der Fließbarkeit harter Teerpeche setzt man ihnen einen sehr geringen Prozentsatz Naphthalin zu. Größere Mengen Naphthalin, bis über den Sättigungspunkt hinaus, bewirken unterhalb des Schmelzpunktes des Naphthalins eine rasche Abnahme der Fließbarkeit, die oberhalb des Schmelzpunktes des Naphthalins wieder zunimmt. (**P. Hubbard** und **C. N. Draper**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1260.**)

Bei der Destillation der Stearinfabrikations-Rohfettsäuren mit überhitztem Wasserdampf hinterbleibt als Rückstand Stearinteer, der abermals bei 300° mit überhitztem Wasserdampf destilliert, das schwarze, dicke, häufig asphaltartige Stearinpech hinterläßt. Es ist ein wech-

selndes Gemenge von Fettsäuren und ihren Estern, Oxyfettsäuren, Kohlenwasserstoffen, Lactonen, asphaltartigen Produkten, Kohlenstoff und Metallverbindungen, liefert wegen seiner hohen Hitzebeständigkeit in Terpentinöl, Kienöl oder Rohbenzol gelöst, mit Bleiglätte oder anderen Trockenstoffen gehärtet, lackartige Anstrichmittel, die Temperaturen bis etwa 500° aushalten sollen.

Zur Gewinnung des Stearinpeches kocht man die in der Stearin- und Fettspaltungsindustrie, überhaupt bei der Lagerung, ferner bei der Vorreinigung der neutralen Öle und Fette und bei ihrer Spaltung, bei der Acidifikation der Fettsäuren und bei deren Destillation, schließlich durch Überlaufen und beim Waschen erhaltenen Abfälle, 6—8 Stunden mit 92proz. Schwefelsäure. Chemisch zersetzte Rückstände, wie z. B. Säureteer, müssen jedoch extrahiert werden, worauf man den Extrakt spaltet, die erhaltenen Fettsäuren wäscht, trocknet und zweimal destilliert, um schließlich den zurückbleibenden weißen Teer, nach der Trocknung, ebenfalls mit 5—6% Schwefelsäure von 98% Hydratgehalt zu behandeln, zu waschen, zu trocknen und zu destillieren. Man gewinnt so aus diesem Destillat 8—10% Kohlenwasserstoffe und als Rückstand hartes, für Isolationszwecke gut verwendbares Stearinpech. **(H. Walter, Seifens.-Ztg. 42, 761.)**

Dem Stearinpech steht chemisch nahe das auf ähnlichem Wege aus den Fettsäuren der Wollwaschwässer gewonnene Stearinwollpech, das ebenfalls neben Asche hochsiedende Kohlenwasserstoffe, Neutralfette, charakteristische Asphaltverbindungen usw. und überdies auch Cholesterine enthält. Die Stearinwollpeche lösen sich über 50% in Benzol und wenig in Äther, die Stearinpeche sind jedoch bis über 90% in Äther löslich. Die Stearinpeche enthalten zum Unterschied von den Teeren, aus denen sie gewonnen werden, kaum mehr Glyceride. Sie dienen zur Fabrikation von Walzenschmieren, geruchloser Dachpappe, vaselinartigen Produkten, Isolierbändern und Lackfabrikaten, ferner bei der Verzinnung und Verzinkung von Eisenblech und geben trocken destilliert ein Leuchtgas. **(E. Donath, Chem. Rev. 1905, 42 u. 73, ferner 1912, 42.)** Stearinpech dient ferner zur Herstellung von Kunstgummi, zum Imprägnieren sandfreier Dachpappen und in Mischung mit Paraffin oder Ozokerit und Kolophonium als Kabelwachs und liefert mit Paraffin und Kalkhydrat erhitzt ein gutes Walzenfett. **(H. Mayer, Seifens.-Ztg. 41, 394.)**

Schmiermittelindustrie.

Allgemeiner Teil.

277. Literatur, zusammenfassende Arbeiten, Einteilung.

Deutschl. Schmieröl 1/2 1914 E.: 1288973; A. (mit Gasöl): 135095 dz.
Deutschl. Schmiermittel (ohne Wagenschmiere) 1/2 1914 E.: 36295; A.: 34553 dz.

Rupprecht, H., Schmiermittel, ihre Herstellung und Verwendung. Hannover 1908. — Ascher, R., Die Schmiermittel, ihre Art, Prüfung und Verwendung. Berlin 1922. — Großmann, J., Die Schmiermittel. Wiesbaden 1909. — Andés, L. E., Praktisches Rezeptbuch für die gesamte Fett-, Öl- und Schmiermittelindustrie. Wien und Leipzig 1904. — Derselbe, Vegetabilische und Mineral-Maschinenöle. Wien und Leipzig 1893. — Brunner, R., Fabrikation der Schmiermittel usw. Wien und Leipzig 1906. — Künkler, Die Fabrikation der Schmiermittel. Mannheim 1897. — Winter, M., Die Schmiermittelanwendung. Hannover 1922. — Krätzer, H. Die Fabrikation der deutschen, französischen und englischen Wagenfette. Wien und Leipzig 1922. — Richtlinien für den Einkauf und die Prüfung von Schmiermitteln. Düsseldorf 1922. — Ferner die betreffenden Kapitel in den Handbüchern.

Die Gewinnung von Schmierölen nach altem und modernem Prinzip beschreibt **F. Seidenschnur in Petroleum 7, 1165.**

Über Petroleumschmieröle, ihre Unterscheidung, Gewinnung und Reinigung siehe **C. M. Everest, Chem. Rev. 1895, 4.**

Eine übersichtliche Schilderung der Praxis der Mineralschmierölfabrikation mit besonderer Berücksichtigung der Verarbeitung der Wietzer Öle bringt **W. Fils in Petroleum 1910, 1165.**

In einer Arbeit von **Ph. Kessler** über das deutsche Erdöl, seine Verarbeitung und Verwendung finden sich sehr instruktive graphische Tabellen über den Schmierwert verschiedener Öle gewöhnlicher Herkunft und besonderer Mischungen für einzelne Spezialmaschinen der Weberei und Spinnerei.

Über Mineralschmierfette, ihre Herstellung, Verwendung und Prüfung, ferner über sparsame Verwendung von Schmiermitteln siehe **R. Kissling, Seife 1917, Nr. 24—26** bzw. **Seifens.-Ztg. 1917, 279 u. 297.** Vgl. **Chem. Ztg. 1923, 77 u. 100.**

Das Verhalten hochsiedender Mineralöle bei der Erhitzung im Luft- und Dampfstrom beschreibt **F. Schreiber** an Hand zahlreicher Untersuchungsdaten in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 99.**

Über die Eigenschaften der Schmieröle siehe die Arbeiten von **J. F. Wing** und **C. Friedrich Otto in Seifens.-Ztg. 42, 330** bzw. **10, 32, 53, 76, 101, 128 u. 169.**

Über die Verwendung von Emulsionen als Schmiermittel siehe die Ausführungen von **G. Kroupa** in **Österr. Z. f. Bergw. 1887, 279.**

Die Anforderungen, die an ein gutes Schmiermaterial zu stellen sind, werden in **Chem.-techn. Ind. 1919, Nr. 26** erörtert.

Über die an Schmiermittel in der Papierfabrikation zu stellenden Anforderungen siehe **K. A. Weniger, Wochenbl. f. Papierfabr. 51, 1849.**

Eine ausführliche Abhandlung über Herstellung, Beschaffenheit und Prüfung der Mineralschmieröle von **R. Kissling** findet sich in **Chem.-Ztg. 1923, 77.**

Eine zusammenhängende Arbeit über Schmiermittel findet sich auch in **Gummiztg. 26, 858.**

Die Schmiermittelwirtschaft während des Krieges bespricht **R. Alberti** in **Verhandl. d. Ver. z. Bef. d. Gew.-Fleißes 1920, 18.**

Weitere Literatur über Schmiermittel siehe **Seifens.-Ztg., Jahrg. 2, Nr. 34** und **Jahrg. 3, Nr. 45** u. **46.** Vgl. auch **Koller, Neueste Erf. u. Erf. 1907, 423.**

Über Prüfung und Bewertung der Schmieröle und Schmiermittel im allgemeinen siehe die interessanten Tabellen von **D. Holde** in **Chem. Rev. 1912, 198.**

Vgl.: Prüfung und Auswahl von Schmiermaterialien zur rationellen Schmierung maschineller Betriebe **P. Wendt, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 99, 21.**

Über Prüfung der Schmieröle verschiedener Abstammung auf Dickflüssigkeit, Schlüpfrigkeit und Beimischungen, die Bestimmung der verschiedenen Konstanten, das Filtrieren der Öle und die Verwendung entsprechend der Temperatur der Schmierstelle siehe **Mylius, Farbe und Lack 1920, 69.**

Die Beurteilung der Schmieröle mineralischer Natur (tierische Öle finden nur noch in der Feinmechanik, die teueren vegetabilischen für sich allein auch kaum Verwendung) nach ihrem spezifischen Gewicht, der Viscosität bei verschiedenen Temperaturen, dem Flamm- und Brennpunkt, dem Säuregehalt, dem Harzgehalt und der Beimengung von vegetabilischen und animalischen Fetten und Ölen bespricht **K. Micks** in **Papierfabr. 12, 129.**

In **Petroleum 16, 73** weist **Haserick** auf den Wert der Auswahl geeigneter Schmiermittel namentlich im Hinblick auf ihre Viscosität, hin, da sehr zähe Schmieröle die Leistung der Maschine stark verringert.

Über die wirtschaftliche Verwendung der Schmiermittel, insbesondere bei Dampfmaschinen, siehe die Vorschläge von **Mertens** in **Braunkohle 15, 259.**

Über die besonders während des Krieges getroffenen Maßnahmen zur sparsamen Verwendung von Schmierölen und dessen Ersatz durch Graphitschmierung, gehärteten Fischtran, präparierte Braun- und Steinkohlenteeröle oder Lösungen von Cellulose in Zinkchlorid, siehe **G. Bode, Wochenschr. f. Brauerei 32, 261** und **Fr. Wiessner** in **Chem. Apparatur 2, 176.**

Nähere Angaben über die Schmiermittelwirtschaft während des Krieges und die wirtschaftlichen und technischen Folgerungen für das künftige heimische Wirtschaftswesen bringt **R. Alberti, J. f. Gasbel. 63, 58—60.**

Maßnahmen für die wirtschaftlichere Ausnutzung der Maschinenöle, die Wiedergewinnung des Bohröles oder Kühlöles aus Drehspänen mittels Zentrifugen, die Filtration der Öle über Salz und weiter Hinweise auf die Vorteile der Graphitschmierung und die Anwendung eines, allerdings nur für langsam laufende Maschinen geeigneten, gestreckten Schmiermittels aus 2 kg Maschinenöl, 2,5 l heißem Wasser und 1 kg Schmierseife sind in **Papierfabr. 13, 216** u. **232** besprochen.

Der Seifenzusatz erhöht die Viscosität von Schmierölen ganz wesentlich, doch ist die Verwendung solcher Gemische bedenklich, da die Grundlage jener Seifen meistens Magnesia und Tonerde als basische Bestandteile bilden, die beim Verbrennen der Öle als schädliche mineralische Asche in den Zylindern zurückbleiben. Vor der Anwendung solcher Öle, namentlich für Automobil- und Flugzeugmotore, ist daher nach **v. d. Heyden** zu warnen. **(Chem.-Ztg. 1923, 170.)**

Über die wirtschaftliche Ausnutzung der Schmiermittel, die Wiedergewinnung der 75% verschmierten Zylinderöles, die mit dem auspuffenden Abdampf aus der Maschine treten, schließlich über die guten Erfahrungen, die mit den Schmierölstreckmitteln Oildag, Potenzol, Erythol, Kollag, Purit und Kallypsol gemacht wurden, siehe **Cl. Meuskens, Kali 10, 161.**

Es gibt für jeden Verwendungszweck besondere Schmiermittel, zu deren Herstellung die verschiedensten tierischen, pflanzlichen und mineralischen Öle und Fette dienen. Man teilt die Schmiermittel, deren Handelswert mittels genauer Prüfungsmethoden bestimmt wird, nach **Lewkowitsch** ein in: 1. Fette, Öle und flüssige Wachse; 2. Mineralöle; 3. Mischöle aus fetten Ölen und Mineralölen und 4. konsistente Fette, Starr- und Zähschmieren. Letztere zerfallen in solidifizierte Fette, die aus spezifisch schweren Mineralölen durch Gelatinierung mittels Alkali-, Erdalkali- oder Aluminiumseifen gewonnen werden (Vaselinziegel), ferner in Harz-(Achsen-)schmieren, die man durch Einrühren von 5% gelöschtem Kalk in 100 Tl. Mineralöl erhält, und schließlich in die konsistenten Fette, das sind wasserhaltige Mischungen von Fetten, Ölen, Harzölen und Alkali- oder Metallseifen.

G. Wolff teilt die Schmieröle nach ihrer Verwendung und nach der Konsistenz ein in leichtflüssige Spindelöle, leichte Maschinen- und Transmissionsöle, Motoren- und schwere Maschinenöle und schließlich Dampf- und Gaszylinderöle. **(Braunkohle 10, 33.)**

R. Kissling unterscheidet unter den Schmiermitteln die sog. wasserlöslichen emulgierbaren Gemische von Mineralölen und fetten Ölen (Bohr-, Fräs-, Textilöle) von den kolloidalen Lösungen von Natron- oder Kalk-, Rüböl- bzw. Harzseifen in Mineralölen, die als konsistente Maschinenöle, Schmierfette, Stauffer-, Tovote-, Achsen- und Wagenfette im Handel sind. **(Seife 1917, Nr. 10, 5.)**

278. Anforderungen an Schmiermittel, Ölarten.

Ein ideales Schmiermittel besitzt die größte Adhäsion und die geringste Kohäsion, verbindet also kleinste innere Reibung der Schmiermittelteilchen mit größter Haftfähigkeit an den zu schmierenden Flächen. Von zwei in gleichem Maße adhärierenden Ölen, deren innere Reibung jedoch verschieden groß ist, ist demnach das weniger zähflüssige das schmierfähigere und umgekehrt. **(A. Künkler, Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 1130.)**

Die öligen Eigenschaften einer Flüssigkeit sind übrigens noch kein Beweis für die Verwendbarkeit des Mittels als Schmiermittel. In dieser Hinsicht ist die chemische Konstitution des Öles, insbesondere das Vorhandensein ungesättigter Bindungen, ausschließlich maßgebend. Ferner gilt, daß die Reibung nicht nur von den einzelnen Schmiermitteln, sondern auch von den aufeinandergleitenden Metallen verschiedenartig beeinflußt wird.

Das älteste und billigste Schmiermittel war wohl das Wasser, das infolge der bei der Reibung auftretenden Erwärmung und Verdampfung fortwährend ergänzt werden mußte. Anschließend gelangte der Graphit zur Verwendung und erst später kamen Öle und Fette, und auch dann erst in gesteigertem Maße in Aufnahme, als die Dampfmaschinen in Verkehr und Industrie Eintritt gewannen. Zu den ersten künstlichen Präparaten zählte eine Patentpalmölschmiere, die aus Talg, Palmöl, Soda und Wasser durch Verkochen gewonnen wurde und von 1835 an 10 Jahre lang den Eisenbahnbetrieb versorgte. In Ländern, die über Palmöl als Rohmaterial nicht verfügten, kam zu gleicher Zeit die Starrschmiere auf, die als wirksamen Bestandteil Fischtran oder Rüböl enthielt.

Diese ursprünglich ausschließlich zur Herstellung von Maschinenschmiermitteln verwendeten fetten, das ist tierischen und pflanzlichen Öle wurden in der Folge aus Preisrücksichten durch die Mineralöle verdrängt. Diese haben überdies den großen Vorteil, daß sie unverseifbar sind und demnach nicht wie die fetten Öle Fettsäuren abspalten, die mit den Maschinenteilen in Reaktion treten und sie allmählich zerstören. Der Säuregehalt der Schmieröle ist übrigens für die Maschinenteile unschädlich, solange sie kalt gehen, während heißwerdende Maschinenteile auch bei geringem Säuregehalt der Schmiermittel stark angegriffen werden. Weiter besitzen aber die Mineralöle den großen Vorzug, daß man aus ihnen durch Destillation und Verschneidung die den verschiedensten Ansprüchen genügenden Schmiermittel herstellen kann, während ein Pflanzenöl oder Tierfett stets dasselbe bleibt.

Zum ersten Male wurde im Jahre 1851 das Kohlenschmieröl, ein Destillationsprodukt der Steinkohle, und in den 60er Jahren schließlich auch das Mineralöl eingeführt. Die Mineralöle entsprachen ursprünglich keineswegs den an sie gestellten Anforderungen, da sie noch die leichtsiedenden Bestandteile enthielten und sich daher schon bei 50—60° zu verflüchtigen begannen; erst auf Grund langer und mühevoller Versuche wurden Erdölschmieröle gewonnen, die heute noch in Gebrauch sind und den verschiedensten Verwendungszwecken angepaßt werden können. Es wurde auch vorgeschlagen die Aufhebung der Reibung durch Emulsionsbildung aus einem Öl oder Fett allein oder in Mischung mit 90—95% Mineralöl und 3—5proz. Natronlauge auf dem zu schmierenden Gegenstand selbst dadurch zu bewirken, daß man die zu emulgierenden Stoffe gesondert zuführt, wodurch erreicht wird, daß die Schmiermittel dichter zur Anwendung gelangen und ihre Wirkung länger ausüben. **(D. R. P. 111 484.)**

Es ist heute noch nicht entschieden, welche Öle, mineralische, pflanzliche oder tierische, den wirtschaftlich größten Schmierwert zeigen. Jedenfalls ist die Entscheidung dieser Frage auch insofern belanglos, als für jeden Verwendungszweck andere, und heute wohl auch allen Anforderungen genügende Kombinationen zur Verfügung stehen. **(Lauenstein, Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 411.)**

Bei der Wahl eines Schmiermittels ist Rücksicht darauf zu nehmen, daß höher viscose Schmieröle mit asphaltischer Basis (Texakoöle) einen niederen Reibungskoeffizienten ergeben als leichte, dünnflüssigere Öle mit paraffinischer Grundlage, woraus sich für die Praxis der Vorteil ergibt, daß man ein viscoseres Schmieröl verwenden kann, sobald mit seiner Benutzung keine Zunahme des Kraftverbrauches verbunden ist. **(F. Parish, Petroleum 9, 228.)**

Um zähflüssige Öle leichtflüssig zu machen, setzt man ihnen bei gewöhnlicher Temperatur bis zu 8% Naphthalin zu. **(D. R. P. 325 888.)**

Die Anforderungen an die Schmieröle können übrigens erheblich herabgemindert werden. Es ist jedenfalls von Fall zu Fall in dem betreffenden Betrieb selbst zu entscheiden, welches Schmiermittel sich für den vorliegenden Zweck am besten eignet, und Aussehen und Viscosität der Öle spielen bei weitem nicht die Rolle, die man ihnen beizulegen pflegt. Nach **F. Frank**, der in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1919, 874** u. **377** einige Prüfungsverfahren, z. B. die Herstellung der Ölfleckbilder, beschreibt, können die vielen Marktsorten der Schmieröle durch wenige,

auch im Inlande erzeugbare Präparate ersetzt werden, doch muß die Verwendung verharzender oder asphaltbildenden Mineralöle und Teere vermieden werden. Man gewinnt solche Öle dann, wenn die Destillation bei ihrer Herstellung so geleitet wird, daß Crackzersetzung in möglichst geringem Umfang eintritt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß Schmieröle möglichst säurefrei sein sollen und als Schwefelsäureanhydrid berechnet nicht über 0,03% Säure enthalten dürfen. Wasser und Asphalt, ferner Zusätze zur Erhöhung der Viscosität sollen fehlen. Letztere soll bei Kompressorölen bei 20% 5—7 betragen, bei leichten Maschinenölen, Transmissions-, Motor- und Dynamoölen 15—25, bei schweren Maschinenölen bei 20° 26—60 und bei Dampfzylinderölen bei 50° 33—60. In derselben Reihenfolge soll der Flammpunkt zwischen 140 und 180° bzw. 170—200° bzw. 180—220° bzw. über 220° liegen, Heißdampfzylinderöle sollen einen Flammpunkt von über 300° haben. Man tut im allgemeinen am besten, sich beim Bezug der Schmieröle nach den Bedingungen zu richten, die die preußischen Eisenbahnen stellen, wobei hervorgehoben sei, daß diese bei Zylinderölen den Zusatz von Rüböl gestatten, während manche Verwendungszwecke, z. B. der Brauereien, diesen Zusatz ausschließen. **(O. Mohr, Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 2257.)**

Über die Polymerisation fetter Öle, besonders über die Schmierzwecken dienenden Voltolöle siehe **J. Marcusson, Zeitschr. f. angew. Chem. 1920, 234.**

279. Schmierölwiedergewinnung aus Kondenswasser und Putzwolle.

Neuerungen und Verbesserungen auf dem Gebiete der Abdampfentölung bespricht **Cl. Meuskens** in **Braunkohle 10, 207 u. 220.**

Über die Gewinnung von Öl und freiem Kondensatöl aus Abdampf siehe auch **M. Vahle, Glückauf 51, 409.**

Zur Abscheidung des Schmieröles aus Kondenswasser wird es nach **D. R. P. 112 512** mit bituminöser gepulverter Kohle oder zweckmäßig nach **Zusatz 115 744** zunächst (für 10 hl) mit 0,4 kg Kalk behandelt und dann durch zerkleinerte, bituminöse Kohle filtriert.

Nach **D. R. P. 114 489** setzt man dem heißen Kondenswasser gelöste Schmierseife zu, die man nach Absorption des Fettes mittels Calciumoxydpulvers als unlösliche Kalkseife abscheidet. Über Wiedergewinnung des Schmieröles aus Kondenswasser siehe auch **D. R. P. 113 849.**

Zur Entfernung des Maschinenöles aus Kondenswasseremulsionen versetzt man diese nach **D. R. P. 127 092** mit Schmieröllösungsmitteln, die ein geringeres spezifisches Gewicht als Wasser haben (Ligroin, Petroläther oder Rohbenzol), zu dem Zwecke, um das Schmieröl in Lösung zu bringen, worauf diese Lösung von der Oberfläche des Kondenswassers abgehoben wird.

Zur Entfettung von Kondenswasser verrührt man das schwach alkalisch gestellte fette Wasser etwa 1 Minute lang mit 0,5% Permanganat, filtriert und erhält so ein völlig farbloses, völlig fettfreies Wasser. **(D. R. P. 134 417.)**

Zur Entfernung von Öl oder Fett aus Kondenswasser oder Abdampf verrührt man Wasser oder Dampf mit Serpentinpulver (auch Aluminiumhydroxyd oder Aluminium-Magnesiumhydrosilicat), läßt absetzen und regeneriert den nach Abzug des freien Wassers bzw. Dampfes rückbleibenden Schlamm mit Erdöl oder Benzin. **(D. R. P. 156 578.)**

Nach **Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1891, 201** filtriert man das Wasser am besten durch Holzwolle, die den größten Teil des Öles zurückhält und zur Wiedergewinnung des letzteren Extraktionsverfahren unterworfen wird.

In **Zeitschr. f. Dampfk. u. M. 38, 141, 165** beschreibt **H. Winkelmann** die Abdampf-Entölapparate verschiedener Firmen, die Wirkungsweise der einzelnen Konstruktionen, Art und Reinheit der wiedergewonnenen Öle.

Eine Ölrückgewinnungsanlage ist in **D. R. P. 291 781** beschrieben. Vgl. **G. Baertz, Wasser 12, 822:** Öl- und Fettrückgewinnungsanlagen nach dem System **Oms.**

Die Abdampf-, Kondenswasser- und Schmierölreinigungslaugen-Entölung ist nicht nur aus wirtschaftlichen Gründen geboten, sondern sie soll auch aus betriebstechnischen Gründen geschehen. So ist z. B. die Ursache der Dampfkesselkorrosion nach **U. R. Schulz** nicht in der im Wasser enthaltenen Kohlensäure oder Luft, sondern in dem unter Druck im heißen Kessel vorhandenen Öl zu suchen, das durch die Schmierung in das Wasser gelangt. Diese Ansicht läßt sich mit der Tatsache begründen, daß in Abdampfleitungen und Speisesaugleitungen, die also hitze- und druckfrei sind, keine Korrosionsstellen gefunden werden. Er empfiehlt, besonders gute Abdampfentöler einzubauen und weiter nach Angabe von Wasserreinigungsfirmen die letzten Reste von Öl aus dem Wasser durch Zusatz von essigsaurer Tonerde unter vorhandenem Dampfdruck oder ferner durch elektrolytische Behandlung des Wassers zu entfernen. **(Zeitschr. f. Dampfk. u. M. 37, 257.)**

Ein selbsttätiger Abscheider zum Trennen von Wasser und Öl ist in **D. R. P. 256 684** und **256 972** beschrieben.

Verfahren und Vorrichtung zur Wiedergewinnung des Öles aus wässerigen Emulsionen sind ferner in **D. R. P. 273 100** beschrieben. Die Emulsion wird in der feinen Verteilung, die sie bei ihrer in einer Zentrifuge erfolgenden Filtration erhält, gegen erhitzte Wände geschleudert, woselbst das in ihr befindliche Wasser sofort verdampft.

Die elektrolytische Entölung des Kondenswassers, das sogar nach bester Filtration in 100 000 Tl. Wasser noch 4 Tl. Öl enthält, eine Menge, die nach der elektrolytischen Entölung

auf 0,05 mg Öl im Liter Kondenswasser zurückgeht, mit Zuhilfenahme von Reuboldapparaten ist in **Zeitschr. f. Dampfk. u. M. 38, 168** beschrieben. Man verwendet z. B. Eisenelektroden, wobei sich an der Anode basisches Eisencarbonat niederschlägt, das das Öl aufnimmt und festhält. **(H. M. Goodwin** und **R. Ellis,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1785.)**

Oder man führt die Wässer an eisernen, in Holzbottichen hängenden Elektroden vorbei und filtriert die sich abscheidenden Flocken. Für 1 cbm Wasser werden 0,15—0,2 KW verbraucht. **(Hoyer, Wochenschr. f. Brauer. 37, 181.)**

Zur Entölung von Kondenswasser, das das Öl selten in Tropfenform, sondern stets als sehr beständige Emulsion enthält, so daß mechanische Filtration oder chemische Behandlung selten zum Ziele führt, reinigt man es elektrolytisch in der Weise, daß man in das Kondensat Gleichstrom einleitet, nachdem man zur Erhöhung der Leitfähigkeit des Wassers etwas Brunnen- oder Flußwasser zugesetzt hat. Man filtriert nunmehr von dem in schaumigen Flocken zusammengeballten Öl durch ein Kiesfilter. Die Kosten betragen in sehr einfacher Apparatur für 1 cbm Abwasser etwa 1 Pfennig alter Währung. **(Kali 14, 337.)** Vgl. **Zentralbl. f. Zuckerind. 28, 439.**

Die Dampfwasserentölung durch Elektrolyse beschreibt ferner **H. Breda** in **Elektrochem. Zeitschr. 18, 157.** Vgl. **D. R. P. 171 277.**

Über Reinigung der Putzwolle und anderer fetthaltiger Abfälle von Textilmaterialien in der modernen Industrie siehe **F. Erban, Österr. Woll.- u. Lein.-Ind. 1912, 185.**

Zur Wiedergewinnung von Schmiermitteln aus Putzwolle unter völliger Schonung des Fasermaterials verdampft man das Schmieröl aus dem Material im Vakuum bei etwa 70° und gewinnt die Öle aus dem Destillat durch Verdichtung. **(D. R. P. 334 425.)**

Das einfachste Mittel der Entölung von Putztüchern und Putzwolle besteht nach **Techn. Rundsch. 1908, 734** darin, daß man das fettgetränkte Material in einem Kessel mit Siebboden mit Wasser kocht, wobei das Fett im Laufe des Kochprozesses an die Oberfläche steigt und nach Erkalten der Flüssigkeit abgehoben werden kann. Besonders rasch vollzieht sich die Trennung von Wasser und Öl, wenn man etwas Salz zugibt.

Verfahren und Vorrichtung zur Putzwollreinigurg mit Tetrachlorkohlenstoff unter ständiger Bewegung des Waschgutes (auch während des Trocknens) mittels Preßluft sind in **D. R. P. 234 256** und **267 979** beschrieben. Vgl.: Verfahren und Vorrichtung zur Entfettung roher oder bearbeiteter Faserstoffe mit Fettlösungsmitteln nach **D. R. P. 284 125.**

Zur Putzwollentfettung extrahiert man das Fasermaterial mit einem aliphatischen chlorierten Kohlenwasserstoff ohne weiteren Zusatz an Seife, Soda oder Emulsioniermittel. **(A. P. 1 358 163.)**

Über die Reinigung der Maschinenputzbaumwolle mit Wasserglas siehe **D. Ind.-Ztg. 1875, 29.**

Über Reinigung von Faserstoffen, die durch Mineralöl verunreinigt sind und Wiedergewinnung des dünnflüssigen Mineralöles siehe **D. R. P. 127 506.** Das mittels Dampfes aus dem Material abgetriebene Mineralfett (vgl. **D. R. P. 42 520)** wird mit sodahaltigem Wasser gereinigt und emulgiert und dient dann als seifenartige Emulsion zur Reinigung der auf mechanischem Wege entfetteten Faserstoffe. Man verfährt z. B. wie folgt: Die Putzlappen werden, nachdem sie zunächst in einem mit Wasser gefüllten Bottich gesammelt wurden, in einem Kessel mit direktem Dampf mehrere Male gut ausgekocht, wodurch die fetthaltigen Stoffe durch die Einwirkung des Dampfes niedergeschlagen werden, während der aufgelöste Schmutz durch ein Ablaßrohr abfließt. Über 50 kg dieser Lappen wird sodann eine Lösung von 1 kg Pottasche, Soda oder Lauge gegossen und unter Kochen umgerührt, worauf man den Bodensatz abläßt und die fehlende Flüssigkeit mit Wasser ergänzt. Schließlich werden die Lappen noch zur Entfernung der Lauge gut ausgespült und hierauf getrocknet. **(Metallarbeiter 7/8, 1917, 16.)**

Über die Wiedergewinnung des Schmieröles aus den Schmierpolstern der Eisenbahnwagenachsen durch Abschleudern berichtet **Theobald** in **Zeitschr. f. Abfallverwert. 1920, 60.**

Weitere Verfahren der Reinigung ölhaltiger Putzmaterialien mit Sodalauge, Natronwasserglas usw. beschreibt **F. Polleyn,** nebst den zugehörigen Koch-, Extraktions- und Separierungsapparaten, in seinem Buche **S. 95 ff.**

Eine ausführliche Beschreibung der Aufarbeitung von Putzwollfett und Wagenschmierabfällen findet sich schon in **Dingl. Journ. 1852, II, 430.**

280. Schmierölregeneratreinigung.

Über die Wiedergewinnung von Schmieröl und seine Reinigung siehe **Zeitschr. f. Spir.-Ind. 35, 359; Tagesztg. f. Brauw. 13, 988** und **Wochenbl. f. Papierfabr. 1912, 460.**

Über ein mechanisches Verfahren zum Reinigen von gebrauchtem Schmieröl siehe **D. R. P. 241 998.**

Eine Vorrichtung zum Reinigen von gebrauchtem Schmieröl durch Erhitzen und Filtrieren des gesamten Öles ist in **D. R. P. Anm. A. 14 699, Kl. 23 c** beschrieben.

Nach **A. P. 1 398 223** mischt man das gebrauchte Schmieröl mit fein verteilter Kieselgur und filtriert die Masse unter Druck.

Nach **D. R. P. 265 198** reinigt man das durch Extraktion von 200 kg Putzwollmaterial mit 1000 l Benzol gewonnene Rohöl in der Weise, daß man das Öl mehrere Stunden mit 1000 l

einer 5proz. Natronlauge durchrührt. Nach 12 Stunden zieht man die Lauge ab, vermischt das Öl mit Gips, filtriert und destilliert die klare Mischung von Öl und Benzol zur Entfernung des Benzols. Die Natronlauge setzt sich mit den in den Putzmaterialien enthaltenen Ölen zum Teil in flockig ausfallende Seifen um, die in Benzol und Natronlauge unlöslich sind und ähnlich wie Hausenblase als Klärungsmittel wirken. Zugleich werden Säuren neutralisiert, Metallsalze zersetzt und zum Teil auch Metallhydroxyde gefällt, die ebenfalls klärend wirken, so daß die reinen ursprünglich zur Verwendung kommenden Öle zurückbleiben und ebenso wie die entfetteten Putzmaterialien wieder in den Betrieb zurückgehen können.

Bei der Regenerierung der Schmieröle handelt es sich vor allem um die Entfernung der kolloiden und schwebenden Kohlen- und Metallteilchen und der gelösten metallorganischen Verbindungen. Man arbeitet am besten mit 52grädiger Schwefelsäure, die man in der Menge von 5% in der Wärme auf das Öl einwirken läßt, und weiter mit der äquimolekularen, gerbsaures Natrium und Gelatine enthaltenden Natronlaugemenge, die man jenem Gemisch ohne absetzen zu lassen zufügt, worauf man kräftig durchrührt und die entstandene, die Verunreinigungen mit niederreißende Schleimmasse sich absetzen läßt. **(Zentr.-Bl. 1919, IV, 1075.)**

Nach anderen Angaben behandelt man die Tropföle nach der mechanischen Vorbehandlung durch Absetzenlassen und Filtrieren mit Schwefelsäure, wäscht dann und neutralisiert mit Kalkhydrat. In manchen Fällen genügt auch die Reinigung mit Bichromat oder anderen Salzlösungen, in keinem Falle können diese Produkte jedoch bei vollbelasteten Maschinenteilen oder Transmissionen die frischen Schmieröle ersetzen, so daß man sie am besten mit ungebrauchtem Öl vermischt oder auf Bohröle, konsistente Schmier- oder Wagenfette oder auf Ledereinfettungsmittel verarbeitet. **(Seifens.-Ztg. 1917, 996.)**

Zum Reinigen von Schmieröl kocht man es und filtriert es heiß durch Baumwollschichten, die zwischen Lagen von türkischem Handtuchtrell gehalten werden, oder durch abwechselnde Schichten des genannten Filters mit Walkerde. **(A. P. 1 190 538.)**

Gebrauchtes Schmieröl (50 l) verrührt man, um es zu reinigen, in einem Gefäß, das einen Hahn dicht über dem Boden, einen zweiten dagegen etwa 100 mm höher trägt, mit einer kochenden Lösung von 130 g chromsaurem Kali, 100 g Soda, 125 g Chlorkalium und 250 g Kochsalz in 65 l kochendem Wasser, läßt das Ganze während einer Woche in völliger Ruhe an einem warmen Orte stehen und zieht das klare Öl aus dem oberen Hahne ab. **(Industrieblätter 1873, Nr. 10.)**

Zur Reinigung gebrauchter Schmieröle schüttelt man sie unter gleichzeitiger Luftdurchleitung mit einer wässerigen Lösung von Trinatriumphosphat, erhitzt die Flüssigkeit dann auf 55° und läßt sie 24 Stunden stehen, wobei sie sich in eine obere reine Ölschicht und eine untere wässerige Lösung scheidet, während in einer Mittelschicht die Verunreinigungen enthalten sind. **(E. P. 14 781/1915.)**

Zum Reinigen gebrauchter Öle teigt man sie mit Sägemehl, Baumwollabfällen, Werg oder ähnlichen saugenden festen Stoffen an und preßt diese Masse zur Gewinnung des reinen Öles ab. Die Schmutzstoffe werden in dem saugenden Material zurückgehalten und man erhält auf billigem Wege wesentlich größere Ölmengen zurück als nach dem üblichen Verfahren. **(D. R. P. 306 943.)**

Zur Reinigung gebrauchter Schmieröle kocht man 20 Tl. des Materiales mehrere Stunden bei Gegenwart von mindestens 2 Tl. Wasser mit 1 Tl. eines durch Einkochen von 4 Tl. Glycerinpech und 1 Tl. Wasser erhaltenen Sirups, zieht nach längerem Stehenlassen das schwimmende reine Schmieröl ab und erhält so ein Produkt, das dem mit Schwefelsäure gereinigten überlegen ist. **(D. R. P. 314 175.)**

Die bei der Schmierölreinigung abfallenden Naphtenseifen enthaltenden Laugen, die noch 12—15% Öl enthalten, kann man auf zwei Arten aufarbeiten. Entweder man verrührt sie mit anderen Naphthenseifen, in denen sich die ersteren lösen und hebt das Öl ab, um durch Destillation zu einem guten normalen Schmieröl zu gelangen (die Naphthenseifengemische werden umgearbeitet oder direkt verwandt) oder man wandelt die Natronseifen der Laugen in Kalkseifen um, destilliert das Öl ab und zerlegt die Kalkseifen mittels Schwefelsäure. Man erhält so Naphthensäuren, die als Oleinersatz (Seifenfabrikation) dienen Die sauren Abgänge der Schmierölraffination kann man durch Dialyse trennen und so eine helle Säure gewinnen, die sich durch Eindampfen bis zu 65,3° Bé konzentrieren läßt. Die abgeschiedenen Säureharze werden neutralisiert und bilden dann ein Teerersatzprodukt. **(J. Susanow, Seifens.-Ztg. 43, 241.)**

Über die Bereitung von Schmierfett aus Ölrückständen siehe **D. ill. Gewerbeztg. 1873, Nr. 23.**

281. Schmiermittelveredelung. Künstliche Teerproduktschmiermittel.

Zur Verbesserung der Schmiermaterialien erhitzt man sie in offener Pfanne mit 2—10% Schwefel, bis letzterer geschmolzen ist, und läßt dann abkühlen. **(Ber. 1873, 1323.)**

Um den Schmierwert eines breiigen Schmiermittels, das beispielsweise aus 1 Tl. Talg und 2 Tl. dickflüssigem Petroleumrückstand besteht, zu erhöhen, setzt man ihm nach **D. R. P. 52 166** 13% vom Talggewicht Chlorschwefel zu und neutralisiert mit 2,5% pulverisiertem Calciumhydrat, dessen Überschuß man durch Stehenlassen des Gemisches an einem warmen Orte zum Absitzen bringt. Der Talg wird durch den Chlorschwefel sulfochloriert (vgl. **D. R. P. 50 543** und **50 544**). Ein ähnliches, jedoch flüssiges Schmiermittel wird ebenso aus 5 Tl. Talgöl, 6 Tl. Paraffinöl, 1 Tl. Chlorschwefel und 3,5% des Paraffinöles an Calciumhydrat erhalten.

Über Herstellung sulfonierter Fette und Wachse und geeigneter Kompositionen aus diesen Sulfosäuren mit Wachs, Talg usw. bei Gegenwart von Palmitinsäure siehe **E. P. 18 838/1912.**

Zur Gewinnung viscoser Öle chloriert man Mineralöle mit oder ohne Lösungsmittel in der Wärme unvollständig und erhitzt die erhaltenen Produkte unter Einleiten von Luft auf Temperaturen über 200°. Aus Spindelöl von der Dichte 0,9 erhält man so durch Chlorierung bei 100° bis zu 30% Gewichtszunahme ein wertvolles, nicht zur Salzsäureabspaltung neigendes Imprägnieröl. **(D. R. P. 318 084.)**

Zur Verbesserung von Schmierölen behandelt man das mit Schwefelsäure vorgereinigte Material vom spez. Gewicht z. B. 0,930 in einem geschlossenen Gefäß bei gewöhnlicher Temperatur mit derselben oder doppelten Menge flüssiger schwefliger Säure, trennt nach einiger Zeit die gebildeten Schichten und befreit sie vom Schwefeldioxyd. Die obere Schicht zeigt nun ein spez. Gewicht von 0,914 und eine Teerzahl (Gehalt der Schmieröle an harzigen und saueren Verbindungen) von 0,08, während die Unterschicht bei einem spez. Gewicht von 1,03 eine Teerzahl von 0,8 ergibt. Es erfolgt so eine genügend differenzierte Trennung, die es ermöglicht, das erhaltene Schmieröl bei schnellaufenden Maschinen zu verwenden, bei denen große Erwärmungen nicht zu vermeiden sind. In ähnlicher Weise können auch Schmierölrückstände verschiedener Art gereinigt und in Produkte umgewandelt werden, deren Viscosität bei verschiedenen Temperaturen recht gleichmäßig ist und nicht plötzlich, sondern allmählich abfällt. **(D. R. P. 287309)** — Vgl. das Verfahren der Gewinnung guten Leuchtöles aus Erdöl mittels schwefliger Säure nach **D. R. P. 216 459. [238]**

Zur Gewinnung von Schmieröl behandelt man den in flüssiger schwefliger Säure löslichen Anteil von für die Gewinnung von Schmierölen in Betracht kommenden Kohlenwasserstoffen mit trockenem Ammoniakgas und entfernt sodann die entstandenen Ammoniumsalze. Zur Vorbehandlung wird das Öl evtl. im Vakuum längere Zeit erhitzt und zur Entfernung der freien schwefligen Säure mit einem Luftstrom behandelt. Nach dem Einleiten des trockenen Ammoniakgases und nach Absättigung der Säuren des Öles entfernt man das überschüssige Ammoniak am besten ebenfalls im heißen Luftstrom. Das erhaltene zähe, bei sehr tiefer Temperatur stockende Öl enthält geringe Mengen Ammoniumsulfit oder -sulfat, die unschädlich sind. **(D. R. P. 315 289.)**

Um zähflüssige Öle leichtflüssig zu machen, so daß man sie pumpen oder umgießen kann, löst man in ihnen in der Kälte ohne weitere chemische Behandlung bis zu 8% Naphthalin. Dieser Zusatz ist jedoch nur dann wirksam, wenn die hohe Viscosität der Öle auf der Anwesenheit höherer Paraffine beruht. **(D. R. P. 325 883.)**

Zur Umwandlung pflanzlicher, tierischer oder mineralischer flüssiger Öle in viscose Schmieröle, die bei 50° eine Viscosität von bis zu 173 EG. aufweisen, setzt man sie in der verdünnten Atmosphäre eines Gases der Einwirkung elektrischer Entladungen aus. **(D. R. P. 234 543.)** Nach dem Zusatzpatent bringt man die pflanzlichen oder tierischen Öle zunächst für sich allein unter der Einwirkung elektrischer Entladungen in einer verdünnten Gasatmosphäre auf einen gewissen Viscositätsgrad und versetzt sie dann erst, entsprechend der Zunahme der Viscosität, unter Fortsetzung der elektrischen Behandlung mit kleinen Mineralölmengen. **(D. R. P. 236 294.)** Nach dem weiteren Zusatzpatent setzt man einer bestimmten, zu dem gewünschten Viscositätsgrad gebrachten Menge Mineralöl unter der Einwirkung elektrischer Entladungen in einer verdünnten Gasatmosphäre kleinere Mengen Mineralölmengen zu, entnimmt der Masse nach Erreichung des gewünschten Viscositätsgrades eine der zugesetzten Ölmenge entsprechende Menge viscosen Öles und wiederholt das Verfahren. Man vermag so auch ohne Zusatz von pflanzlichen und tierischen Ölen technische Öle in bisher unerreicht viscose und hochentzündliche Schmieröle überzuführen. **(D. R. P. 251 591.)**

Zur Herstellung eines Schmieröles setzt man einem Mineralöl 1—2% eines nicht seifenartigen Stoffes zu, der geeignet ist, die Oberflächenspannung des Öles gegen Wasser herabzusetzen. **(Norw. P. 32 404.)**

Durch Extraktion von Steinkohle unter hohem Druck oder durch Destillation bei niederer Temperatur **[243]** und **[271]** gewinnt man ein goldrotes Öl, das sämtliche Eigenschaften vollwertiger Schmieröle besitzt. Auch auf diesem Gebiet der chemischen Technologie dürfte daher diese neuartige Kohlenverarbeitung auf Urteer umwälzend wirken. **(Dingl. Journ. 334, 150.)**

G. Krämer und **A. Spilker** erhielten aus Pseudocumol und Allylalkohol ein äußerst zähflüssiges Öl, von dem sie vermuten, daß es Träger der viscosen Eigenschaften der Mineralöle ist. Über die praktische Verwendung der Mischung ist nichts weiter bekannt. **(Ber. 1891, 2785.)**

Auch Cyclohexanon und seine Abkömmlinge eignet sich allein oder in Gemengen als Schmiermittelersatz. **(D. R. P. 332 909.)**

Zur Gewinnung eines neutralen indifferenten Schmierölersatzes verarbeitet man Naphthalinchlorierungsprodukte, die durch Chlorierung des Naphthalins mit Aluminiumchlorid als Katalysator unter Druck gewonnen werden, auf Präparate, deren Krystallisationsneigung man nach Möglichkeit stört. **(D. R. P. 302 986.)**

Als vielseitig verwendbarer Schmierölersatz eignen sich hydrierte Naphthaline, besonders das Tetra- und das Dekahydroprodukt oder die zwischen beiden liegenden Zwischenstufen **(Tetraline)** allein oder gemischt mit anderen Schmiermitteln. **(D. R. P. 306 886.)**

Einen Schmierölersatz gewinnt man ferner aus Verbindungen, die durch Polymerisation hydrierter Naphthaline oder Naphthalinabkömmlinge oder durch deren Kombination mit

anderen organischen Substanzen gewonnen sind. Man erhält z. B. aus Tetrahydronaphthalin und Benzylchlorid in molekularen Mengen durch Erhitzen mit Zinkchlorid oder aus 1 Tl. des Chlorierungsproduktes der Solventnaphtha und 3 Tl. Tetrahydronaphthalin durch mehrstündiges Sieden oder auch aus tetrahydrierten Naphtholen usw. Öle von hohem Siedepunkt (200—300°), hoher Viscosität und einem Flammpunkt von mehr als 170°. **(D. R. P. 309 178.)**

Hochviscose Öle erhält man nach **D. R. P. 333 060** aus Formaldehyd und hydrierten Naphthalinen mit oder ohne Zusatz von Kondensationsmitteln, jedoch unter Ausschluß von Säuren. Arbeitet man bei Gegenwart von Säuren, läßt also diese, Formaldehyd und ein hydriertes Naphthalin, evtl. in Gegenwart eines Verdünnungsmittels in Wechselwirkung treten, so erhält man harzartige Kondensationsprodukte. **(D. R. P. 305 575.)**

Zur Darstellung viscoser Öle, die sich z. B. durch Sulfierung leicht in wasserlösliche Form und daher in Bohröle überführen lassen, kondensiert man Tetrahydronaphthalin oder andere hydrierte Naphthaline mit Halogenalkylen oder Säurechloriden. **(D. R. P. 319 799.)**

Als Schmierölersatz verwendet man Phenolphosphorsäureester, die auch in fester Form Anwendung finden können, wie z. B. Triphenylphosphat, das durch Zusatz von Kreylphosphat leicht schmelzbar gemacht bzw. verflüssigt wird. **(D. R. P. 288 448.)**

Besser noch als Trikresylphosphat eignet sich das flüssige Dikresylcarbonat als Schmieröl- und Glycerinersatzmittel, da es aus dem billigen Kohlenoxyd unter Vermeidung des teuren Phosphors herstellbar ist. **(D. R. P. 302 361.)**

Zur Bereitung eines Schmiermittels reinigt man Naphthensäuren mit 10% Bleicherde und 0,2% Schwefeldioxyd, filtriert von der ersteren, erhitzt das Filtrat auf 200° und reduziert die Masse nach Zusatz von 0,2% Nickelformiat mit Wasserstoff bei allmählich auf 300° zu steigernder Temperatur. Man läßt das Produkt dann absetzen oder filtriert nochmals. **(D. R. P. 324 227.)**

282. Teerölschmiermittel allgemein.

Die Verwendung gereinigter Teeröle allein oder zusammen mit Fetten, Ölen oder Seifen Schmiermittel wurde erstmalig von **R. Bodmer** vorgeschlagen. **(London. Journ. 1856, 238.)**

Über die Herstellung von Schmiermitteln aus schwerem Teeröl, und Seifenlösung brachte ferner **W. Little** Vorschriften in **London. Journ. 1854, 349.**

Als Ersatzstoffe für Erdöl und Erdölprodukte führten sich während des Krieges neben den Abfallfetten und Starrschmieren vor allem die Teeröle ein, und unter ihnen besonders das Rütgersöl A zum Schmieren von Transmissionen, Kurbelwellen, Kurbelzapfenlagern, Kompressoren und Pumpen. **(F. Wiesner, Chem. Apparatur 1916, 217.)**

Teerfettöl, das wegen seiner geringen Viscosität und wegen seines Anthracengehaltes allein zu Schmierzwecken nicht verwendbar ist, verliert diese Nachteile durch innige Mischung mit Mineralöl. Eine Anlage zur Herstellung dieser Mischung ist in **Feuerungstechnik 1919, 104** beschrieben. Ein solches Präparat, z. B. das Meiderol, ein Teerfettölschmiermittel, das ähnlich wie Zylinderöle dunkle Farbe und einen olivgrünen Farbschimmer besitzt, hat sich ebenso wie das Russinolöl, ein Gemisch von Meiderolöl mit äußerst fein verteiltem Ruß gut bewährt. Es empfiehlt sich die als dicke Maschinenöle und als dünnflüssigere Präparate für leichtbelastete Flächen in den Handel kommenden Produkte warm zu lagern, um Anthracenabscheidungen vorzubeugen; das Vermischen der Öle mit anderen ist in keinem Falle zulässig. **(H. Hamburger, Chem.-techn. Wochenschr. 1918, 66.)**

Ein für den Eisenbahndienst hinreichend befriedigendes Ersatzschmiermittel erhält man durch warmes Mischen von Teeröl mit Mineralöl. (Sommer 80 : 20, Winter 50 : 50, bei scharfer Kälte mit 8—15% Erdölzusatz.) **(Z. Ver. d. Ing. 63, 153.)**

In neuerer Zeit arbeitet man den aus Preßkohle in der Menge von 4% aus Braunkohle in der doppelten Menge anfallenden Urteer auf Treiböle, Schmieröle, Paraffin und koksarmes Pech auf, das weiter in hochschmelzendes Material und ein harzartiges Produkt zerlegt wird. Die Entfernung des Paraffins erfolgt am besten durch Schwefeldioxyd nach dem Lösungsverfahren. **(Braunkohle 18, 82.)**

Zur Verdickung fetter Teeröle für Schmierzwecke genügt häufig bloßes Erhitzen unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft; damit steht im Zusammenhang, daß dünne Teerölschichten an der Luft schon nach etwa 8 Wochen völlig eintrocknen. Auf chemischem Wege erzielt man die Verdickung durch Zusatz von harzsaurem Kalk oder der Harzseifen von Magnesium, Zink, Blei oder Eisen, allerdings sind diese mit Seifen versetzten Teeröle sehr feuchtigkeitsempfindlich. Besonders geeignet zur Verdickung der Teeröle ist verblasener Tran, der nach 24stündigem Blasen bei 150—200° eine Viscosität von 324 besitzt, während nach 8 Stunden nur ein Zähflüssigkeitsgrad von 17,6 erreicht wird. Bei weiterem Verblasen wird der Rückstand in der Kälte asphaltartig. Trotz der Sauerstoffaufnahme nimmt der Tran wegen der gleichzeitigen Verflüchtigung übelriechender niedrigmolekularer Spaltungsprodukte um 10% an Gewicht ab und ist dann als geruchloses Teerölverdickungsmittel zur Fabrikation guter Schmieröle, die allerdings einen relativ niedrigen Entflammungspunkt zeigen, geeignet. **(S. Hilpert, Zentr.-Bl. 1919, II, 619.)**

Zur Herstellung von wasserlöslichen und Transformatorenölen wurden im Kriege mit Erfolg Kieferteerdestillate angewendet. Es scheint überhaupt als ob die Teerfettöle dazu berufen wären, Erdölrückstände und -destillate in der Schmiermitteltechnik zu ersetzen. **(Wäser, Farbe und Lack 1919, 69.)**

Zur Verarbeitung von Holzteer auf Schmieröl fängt man das über 250° übergehende Destillat in gewöhnlichem Staubkalk auf, so daß es neutralisiert wird, oxydiert das Öl sodann in kaltem oder heißem Luftstrom und destilliert es. Auch wenn man Neutralisation, Oxydation und Destillation in einem Arbeitsvorgange verlaufen läßt, erhält man ein säurefreies Öl, das haltbar ist. **(D. R. P. 330 276.)**

283. Teeröl-, Pech-, Erdölrückstand-Schmiermittelherstellung.

Zur Gewinnung eines hochwertigen viscosen Schmieröles und von Paraffin aus der hochsiedenden Generator- oder Tieftemperaturteerfraktion entzieht man ihr zuerst mit wässerigem Ätzalkali oder durch Waschen mit Sprit die sauerstoffhaltigen Bestandteile und behandelt den Rückstand mit schwefliger Säure. Man erhält so nach Abtrennung des abgeschiedenen festen Paraffins aus einem Destillat vom Siedepunkt 270—450° ein Schmieröl von der Viscosität 10 bei 50°, der Dichte 1,03 und einem unter —20° liegenden Stockpunkt. **(D. R. P. 310 653.)** Nach dem Zusatzpatent befreit man die abgeschiedenen Paraffinkrystalle mit flüssiger schwefliger Säure von den ihnen noch anhaftenden Ölbestandteilen. **(D. R. P. 337 512.)**

Zur Herstellung von Schmierölen aus Steinkohlenteerölen erhitzt man sie unter Zusatz von Floridaerde, Kieselgur oder ähnlichen Stoffen, oder von Metallchloriden als Katalysatoren unter Druck auf 250—350° und bewirkt so die die Viscositätserhöhung verursachende Kondensation bzw. Polymerisation der in den Ölen enthaltenen hochmolekularen Basen, Phenole und Kohlenwasserstoffe. Nach einer Abänderung des Verfahrens bearbeitet man ebenso Pechöle bzw. arbeitet unter Zutritt geringer Luftmengen. **(D. R. P. 301 774 und 301 776.)** Nach Abänderungen der Verfahren erhitzt man die Steinkohlenteeröle statt unter Druck unter Rückflußkühlung bei Luftabschluß, evtl. in Gegenwart von Metallpulverkatalysatoren bzw. in Gegenwart von Basen oder Phenolen, die man zunächst für sich erhitzt und in diesem zäheren Zustande den eingedickten Steinkohlenteer- oder Pechölen zusetzt. In diesem Falle des Phenol- und Basenzusatzes bewähren sich auch Katalysatoren von Art der Alkali- oder Erdalkalioxyde oder -hydroxyde. In jedem Falle wird die Viscosität der ursprünglichen Steinkohlenteeröle wesentlich erhöht und ihr Erstarrungspunkt stark herabgesetzt. **(D. R. P. 301 775 und 301 777.)** Nach verschiedenen Zusatzpatenten kondensiert man die während der Reaktion sich entwickelnden, leichtflüchtigen Bestandteile und fügt sie nach der Reaktion dem Öle wieder zu bzw. erhitzt die Steinkohlenteeröle bei Gegenwart eines Lösungsmittels (z. B. Naphthalinablauföl), das nach beendigter Verdickung wieder abdestilliert wird. Man erhitzt z. B. 100 Tl. des nach **D. R. P. 302 444** vorbereiteten Teerfettöles von der Viscosität 2,5 Englergrade (bei 50°) mit 10 Tl. Naphthalinablauföl, das von seinen krystallinischen Bestandteilen befreit wurde, unter Druck 36 Stunden auf 350°, destilliert das Lösungsmittel ab und erhält nun ein helleres Öl von der Viscosität 4,5—5 Englergrade bei derselben Temperatur. **(D. R. P. 310 634 und 310 713.)**

Nach **D. R. P. 330 970** dehydriert man die bei der Teerdestillation zwischen 280 und 360° übergehenden Anthracenkohlenwasserstoffe chemisch und erhält so, besonders zur Schmierung von im Freien laufenden Achsen verwendbare viscose Öle. Sie kommen nach **F. Schreiber, Zeitschr. f. angew. Chem. 1921, 425** als „Öl Ess" von der Viscosität 4,5—5 EG. bei 50° in den Handel. Vgl. das **Zus.-D. R. P. 332 888** in **[264]**.

Zur Gewinnung von Schmiermitteln aus Teerdestillaten verarbeitet man das Teeröl, bzw. wenn dicke Schmieren gewonnen werden sollen die Anthracenrückstände mit Schwefel in der Wärme, evtl. unter Durchleiten von Luft. **(D. R. P. 330 970.)**

Zur Herstellung von Schmiermitteln behandelt man das durch Destillation von Kohle nach **E. P. 24 426/1913** erhaltene Rohöl mit verdünnter Schwefelsäure und einem Alkali, erhitzt es auf 200° und fügt verdünnte Salzsäure und sodann Natriumnitrit zu. Die so gewonnene Emulsion bildet dann das Schmiermittel. **(E. P. 169 573.)**

Als Schmierölersatz für Druckschmierung eignet sich Steinkohlenteeröl, das geringe Mengen entwässerte Harz- oder Fettseifen der Erd- oder Schwermetalle gelöst enthält. **(D. R. P. 331 504.)**

Zur Umwandlung von Teeröl in neutrales Schmieröl leitet man Teeröl- und Alkoholdampf durch einen Reaktionsturm, dessen Füllkörper mit einer wasserfreien aromatischen Sulfosäure imprägniert sind. **(D. R. P. 335 610.)**

Zur Gewinnung dickflüssiger ölartiger Flüssigkeiten, die sich für Schmierzwecke eignen, leitet man Acetylen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in die über 140° siedenden Kohlenwasserstoffe des Teeres ein. **(Norw. P. 33 940.)**

Zur Gewinnung von Schmieröl erhitzt man Braunkohlengeneratorteeröl, erhalten aus vorher entwässertem Generatorteer durch Destillation, in dieser möglichst paraffinfreien Form unter Druck auf 250—400° und entfernt die niedrig siedenden Öle durch Destillation; letztere können ohne Zündölzusatz direkt zum Betrieb von Dieselmotoren dienen. **(D. R. P. 310 075.)**

Zur Gewinnung technischer Fette verkocht man 100 Tl. 15% Wasser enthaltenden Braunkohlengeneratorteer mit 5 Tl. 45grädiger Natronlauge, verrührt die Masse mit der Lösung von gleichen Teilen Calciumchlorid und Wasser während 15 Minuten, fügt dann 20—40 Tl. Teeröl hinzu und verarbeitet das Produkt unter Rühren bei 35° bis zur Homogenität. **(D. R. P. 335 189.)**

Nach **D. R. P. 308 385** finden die Teeröle (Toluidine, Xylidine usw.) am besten in Form ihrer bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Anhydroformaldehydverbindungen Anwendung als Schmiermittel.

Um die Naphthensäuren als Schmiermittel verwenden zu können, behandelt man sie mit einem Gemisch von Bleicherde und Schwefeldioxyd, filtriert, erhitzt das Filtrat auf 200°, setzt Nickelformiat als Katalysator zu und leitet Wasserstoff ein, bis die Temperatur auf 300° gestiegen ist. **(D. R. P. 324 227.)**

Zur Herstellung eines Schmieröles aus dem Pech des Wassergasteers und der Gasöle destilliert man es bei hoher Temperatur und kondensiert die übergehenden Dämpfe. Man erhält ein Schmiermaterial von guter Viscosität und besonders hohem Flammpunkt, wenn man die zuerst überdestillierenden Teile gesondert auffängt. Es unterscheidet sich wesentlich von den Kohlenteerpechschmierölen durch die Abwesenheit von Naphthalin und Phenolen. **(D. R. P. 194 372.)**

Zur Herstellung eines Schmiermittels schüttelt man Erdöldestillationsrückstand bei etwa 30° mit 5—20% konzentrierter Schwefelsäure, wäscht das Produkt mit alkalischem Wasser aus und verwendet es allein oder besser im Gemisch mit anderen Schmiermitteln. **(E. P. 146/1879.)**

Zur Gewinnung von Schmiermitteln, die sich vorzugsweise als Ersatz für Zylinderöl eignen, behandelt man Pech- oder Bitumenarten, auch hochsiedende Teeröl- und Harzölfraktionen, bei Gegenwart von Unedelmetallkatalysatoren (Al, Zn, Cd, Cu, Sn, Pb, Mg usw., auch Silber, Kohle, Graphit oder Fullererde), die bei niedrigen Wasserstoffdrucken nicht wirksam sind, bei hoher Temperatur mit Wasserstoff unter hohem Druck. **(D. R. P. 301 773.)**

Zur Gewinnung von Mineralölen behandelt man 100 Tl. entsäuertes und entwässertes Säureharz der Mineralölraffination bei 120—125° unter Rühren mit 5—10 Vol.-Tl. Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,84. **(D. R. P. 333 169.)**

Auch durch Mischen von an sich nicht haltbaren Lösungen der Metallsalze von Fett- oder Harzsäuren in Mineralöl mit hochsiedenden Alkoholen, z. B. 0,5% Benzylalkohol oder Cyclohexanol, erhält man nach **D. R. P. 337 157** haltbare hochviscose Schmieröle.

284. Compound- und gekochte Schmieröle.

Nach den Ergebnissen zahlreicher, von **C. E. Waters** ausgeführter Versuche beeinflußt der Zusatz von Ölen und anderen Substanzen zu einem Mineralöl in hohem Grade den Grad der Verkohlung des Schmiermittels während seiner Verwendung. Besonders schädlich sind Seifen, Harze und Asphalt, letzterer, soweit er ursprünglich schon vorhanden war oder durch längere Lagerung des Schmieröles an Luft und Sonne sich in den Mineralölen erst anreicherte (vgl. **G. Meyerheim, Chem. Rev. 19, 28.)** Dagegen ist die Verkohlung der Schmiermittel, die Talg enthalten, so gering, daß sich die Verschneidung der Schmieröle mit derartigen reinen pflanzlichen oder tierischen Fetten direkt empfiehlt. Schädlich wirken hingegen freie Fettsäuren, die die Apparatbestandteile angreifen und praktisch die gleiche Verkohlung herbeiführen wie etwa der Zusatz von Eisenoxyd. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1033.)**

Über die Verwendung des Oleins in der Schmiermittel- und Textilindustrie siehe **Seifens.-Ztg. 1911, 1097.** Die Trübungen geblasener Maschinenöle lassen sich z. B. häufig durch Zusatz von 2% Ölsäure beseitigen. Eine Beimengung von etwa 8% Rüböl ist besser noch als Talg geeignet, die amerikanischen Heißdampfzylinderöle in ihrer Wirksamkeit zu verbessern, da sich auf diese Weise der Dampf besser mit Öl sättigt. Jedenfalls sind pflanzliche oder tierische Fette und Öle allein zu verwerfen, da diese Ölarten bei höherer Temperatur in Fettsäure und Glycerin gespalten werden, wodurch nicht nur die Schmierfähigkeit nachläßt, sondern auch die Metallteile angegriffen werden. **(Techn. Rundsch. 1913, 222.)**

Eines der ersten von **Artus** angegebenen Compoundschmiermittel bestand aus 3 Tl. Erdöl und 2 Tl. rohem Rüböl. **(D. ill. Gewerbeztg. 1866, Nr. 15.)**

Zur Erhöhung der Viscosität der Mineralöle setzt man ihnen speziell zu ihrer Verwendung als Schmiermittel bei gewöhnlicher Temperatur nach **Rupprecht** (l. c.) geblasenes Rüböl zu, das man erhält, wenn man etwa 110—120° heißes Rüböl mit Luftsauerstoff behandelt, bis das spezifische Gewicht des Öles etwa 0,960—0,965 beträgt und bis das Öl den höchsten Grad der Zähflüssigkeit besitzt, wie sie nur noch vom Ricinusöl erreicht wird. Von diesem unterscheidet sich aber das geblasene Rüböl, das auch aus diesem Grunde als lösliches Ricinusöl bezeichnet wird, durch seine große Löslichkeit in Mineralölen. Im Handel heißen diese Produkte aus Petroleum und geblasenem Rüböl Marineöl. Diese auch als Schiffsmaschinenöle bezeichneten Produkte aus eingedicktem Rüböl oder Tran mit Maschinenöl sollen bei einem spezifischen Gewicht von 0,920—0,960, einem Flammpunkt über 200° und der Viscosität zwischen 5 und 9 EG. an den Maschinenteilen Schaum bilden. Zum Teil kann man das tierische oder pflanzliche Zusatzfett bis zur Höhe von 5% durch das Wollfettpräparat Pimol ersetzen. **(C. F. Otto, Seifens.-Ztg. 40, 399.)**

Am leichtesten lösen sich die aus Rüböl, Baumwollsamenöl oder Tran durch 7—10stündige Behandlung mit Luft gewonnenen oxydierten Öle in russischen, am schwersten in amerikanischen Mineralölen und mittelmäßig in Schieferölen. Diese Schmieröle, wurden vor dem Kriege vor allem von der deutschen Marine und größeren Schiffahrtsgesellschaften abgenommen, doch ist ihre Schmierfähigkeit bei richtiger Herstellung so bedeutend, daß die geblasenen Öle selbst, ebenso wie ihre Mischungen mit Mineralölen, auch weiterhin großen Absatz finden dürften. **(K. Wenn, Seifens.-Ztg. 40, 238.)**

Die ähnliche Behandlung von leichtlöslichen Ölen (Rüb-, Oliven-, Sesam-, Leinöl), zunächst bei einer zwischen 100° und der eintretenden Selbsterhitzung liegenden Temperatur, mit Luft

und dann, gegebenenfalls unter Druck, mit überhitztem Wasserdampf führt zu hochviscosen und zugleich in Benzin schwer löslichen fetten Schmierölen. **(D. R. P. 302 443.)**

Ziruek empfiehlt als Schmiermittel rohes Rüböl, das durch Zusatz von Petroleum am Erstarren verhindert wird. Ein Zusatz von 20% Petroleum setzt den Erstarrungspunkt des Öles (2—4°) um 19—20° herab. Das Petroleum erwies sich als der geeignetste Zusatz, da andere Kohlenwasserstoffe oder organische Lösungsmittel (Äther, Leinöl, Tran, Terpentinöl, Teerprodukte) den Erstarrungspunkt des Rüböles zwar auch herabsetzen, seine Eigenschaften als Schmiermaterial jedoch zu gleicher Zeit wesentlich verschlechtern oder zu teuer sind. **(Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1866, 312.)**

Um Ricinusöl mit Mineralöl mischbar zu machen (zur Herstellung von Compoundöl, das sind Mischungen von pflanzlichen oder tierischen Ölen mit Mineralöl zur Herstellung von Schmiermitteln), verfährt man nach **Seifens.-Ztg. 1910, 1209** folgendermaßen: Man erhitzt 20 kg technisches Ricinusöl mit 3—5 kg technischer Ölsäure, oder Oliventresteröl zum Sieden und fügt allmählich 25 kg amerikanisches Mineralöl (0,933) hinzu; man kocht dann noch einige Zeit weiter und läßt auf etwa 30° abkühlen, worauf sich das Produkt mit einer Acidität von 7% direkt oder nach der Neutralisation mit Soda verwenden läßt. Ricinusöl erhält auch die Eigenschaft mit Mineralöl in jedem Verhältnis mischbar zu sein, wenn man es mit etwa 4% seines Gewichtes Eisessig kocht oder wenn man etwa 1/2 Stunde bei 80—100° trockene, gasförmige Salzsäure durch das Öl leitet. Nähere Angaben im Original.

Zur Herstellung der sog. gekochten Maschinenschmiermittel mischt man in einem Behälter die berechneten Mengen stearinsäure- und oleinhaltiger Fette, wobei man sich der folgenden Tabelle bedient:

Jodzahl	Stearinsäure	Oleinsäure
0	100%	0%
10	89%	11%
20	78%	22%
	usw.	
60	34%	66%
70	22%	78%
90	0%	100%

Die bestimmte Zusammensetzung z. B. von 65 : 39 = Stearin- : Oleingehalt ist von Wichtigkeit, da die Kalkstearinseife sich im Erdöl nicht löst. In einem zweiten Gefäß löscht man die nötige Kalkmenge mit der siebenfachen Wassermenge, pumpt das geschmolzene Fettgemisch zu der sand- und steinfreien Kalkmilch und erwärmt auf 200° bis das schäumende Gemisch sich beruhigt. Inzwischen erwärmt man die, auf das Fett bezogen, doppelte Menge Erdöl in dem leeren Fettkessel auf 65° und drückt es dann in die heiße Kalkseife. Nach Zusatz von kaltem Erdöl und etwas Wasser läßt man erkalten. Man verarbeitet z. B. 100 Tl. Fett mit 11 Tl. in 75 Tl. Wasser gelöschtem Kalk und 450 Tl. Erdöl bzw. variiert dieses Gemenge für Schmiermittel verschiedener Konsistenz von Dick über Mittel nach Dünn durch Verwendung von 22, 17,5, 3 Tl. Fett für 74,5, 79,5 84,5 Tl. Erdöl, ferner 2,5, 2, 1,5 Tl. Kalk und je 1 Tl. Wasser. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 21, 210.)**

Über Darstellung von Schmiermitteln aus fetten Ölen (mit Ausnahme von Rüböl [coleseed oil]) mit irgendeinem festen Fett, wie z. B. Schweineschmalz, Hammeltalg, Rindstalg, unter Zusatz von Harz siehe **F. Monfrant, London. Journ. 1854, 255.**

285. Verschiedene Pflanzen- oder Tierfett enthaltende Schmieröle.

Das sog. Pyrolein, ein nicht verharzendes Maschinenschmiermittel, wurde durch Verkochen von Rüböl mit je nach der verlangten Konsistenz stark verschiedenen Mengen Mennige hergestellt. **(Dingl. Journ. 158, 149;** vgl. **ebd. S. 150.)**

Um pflanzlichen Ölen die Eigenschaften tierischer Öle zu verleihen, verfährt man nach **D. R. P. 209 128** wie folgt: 1000 kg Rüböl werden mit einer Salzlauge, die 10 kg Kochsalz enthält, gleichmäßig emulgiert, dann kocht man 4—5 Stunden und setzt 1,5 kg Natriumsulfat, 0,3 kg Zinksulfat und 30 g Zinnchlorür hinzu, preßt Luft ein und erhitzt weiter 2 Stunden auf 100—130°. Man trennt das Öl von dem Niederschlag, setzt ihm eine Lösung von 250 g Kaliumchlorat in verdünnter Salzsäure hinzu und fügt, wenn der Chlorgeruch verschwunden ist, 500 g einer 40proz. Formaldehydlösung bei. Schließlich klärt man die Masse 1 1/2 Stunden später durch Zusatz von 1 kg gepulvertem und geglühtem Alaun und 2 kg Talk. Das Rüböl wird durch diese Behandlung in ein Schmieröl umgewandelt.

Ein sehr verwendbares Schmiermittel setzt sich nach einem Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1887, 288** zusammen aus 52 Tl. Talg, 22 Tl. Olivenöl, 16 Tl. Seife, 2 Tl. Krystallsoda und 8 Tl. Wasser.

Nach **E. P. 170 705** verseift man zur Bereitung eines Schmiermittels ein verschmolzenes Gemisch von 300 Tl. Rindertalg und 20 Tl. Bienenwachs bei 65° mit 48 Tl. konzentrierter Kalilauge und 50 Tl. Wasser, fügt dann noch ein Färbemittel und etwa 1 Tl. Nitrobenzol zu und rührt bis zum Erkalten.

Zur Herstellung von Schmieröl fällt man eine Emulsion von Wollfett in Alkalilauge nach **D. R. P. 55 950** mit konzentrierter Alaunlösung und erhält so eine braune, weiche, schwam-

mige Masse, die durch Waschen mit heißem Wasser von Salz und Seife befreit wird, worauf man sie trocknet und den zu verdickenden Mineralölen unter Erwärmen zusetzt. Ein Teil dieses Aluminiumlanolats soll noch mit 14 Tl. dünnflüssigem Mineralöl vom spez. Gewicht 0,855 ein Schmieröl von der Zähflüssigkeit des Baumöles geben.

Zur Gewinnung eines Schmiermittels behandelt man Rohwollfett im geschmolzenen Zustande zwecks Bildung von Calciumseifen, aus den im Fett enthaltenen freien Fettsäuren mit Kalkmilch und vermischt das getrocknete Produkt mit einem Mineralöl unter evtl. Zusatz von Graphit, Talkum oder Seifenstein. **(E. P. 164 107.)**

Als Schmiermittel für schwerbelastete Lager eignen sich nach **D. R. P. 326 038** besonders die Wollfettalkohole.

Nach **D. R. P. 323 803** emulgiert man zur Gewinnung eines Schmiermittels 80—90 Tl. Mineralöl mit 10—20% Wollfettalkohol, der auch mit konsistenten Maschinenfetten vermischt, diese wegen seiner Unverseifbarkeit in günstigem Sinne überfettet. Die mit diesen Wollfettalkoholen gewonnenen Schmieröle gleichen in ihren Eigenschaften dem bekannten Marineöl.

Die Gewinnung eines Schmiermittels durch Verrühren von 3 Tl. Schweinefett mit 1 Tl. Harz in der Kälte beschreibt **Olmsted** in **Dingl. Journ. 1851, II, 320.**

Über verschiedene Schmieröle, ihre Reinigung und Verwendung in passenden Gemischen (z. B. 2 Tl. gelbes Harzöl mit $^1/_3$ Rüböl und $^1/_3$ gereinigtem Blauöl) berichtet **B. Hoffmann** in **D. Ind.-Ztg. 1872, 26.**

Über die Reinigung des Harzöles mit Oleum und seine Verwendung zusammen mit pflanzlichen Ölen als Schmiermittel für schwere Maschinen, siehe **Dingl. Journ. 208, 237.** Zur völligen Entschleimung behandelt man das noch gelbe Öl mit verdünnter Salzsäure nach.

Nach **J. Seeger, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Sal.-Wes. 1885, Heft 3** hat sich ein Schmiermittel, bestehend aus 50 Tl. Wasser, 0,75 Tl. Spiritus, 3,5 Tl. Seife, 1,25 Tl. Talg, 0,75 Tl. Terpentinöl, 1,25 Tl. Lebertran und 75 Tl. Rüböl bestens bewährt.

Zur Herstellung seifehaltiger Schmiermittel verwendet man nach **D. R. P. 100 705** saure hydratwasserhaltige Seifen der Alkalien und alkalischen Erden, gelöst in Fetten oder Ölen beliebiger Herkunft.

Nach **D. R. P. 15 397** besteht ein Schmiermittel aus einer Schmelze von Erdölrückstand, Talg und Seife.

Zur Herstellung eines Schmiermittels verrührt man 100 Tl. Erdöl und 25 Tl. Ricinusöl mit 65 Tl. 66grädiger Schwefelsäure, verarbeitet die Masse dann weiter mit der 2—3fachen Menge Wasser, zieht nach einigem Stehen die untere wässerige Schicht ab, läßt das Öl abermals einige Tage stehen und neutralisiert mit Natron- oder Kalilauge. Das Produkt kam als Bakurin in den Handel.

Ein gutes Compoundöl wird durch Mischen von Mineralöl mit bis zu 20% Pflanzen- oder Fettöl mit dem Fettsäuregehalt von 0,2—2% hergestellt. **(Autotechn. 9, Nr. 13.)**

Zur Herstellung von Schmiermitteln löst man nach **J. Persoz, Polyt. Zentr.-Bl. 1874, 1493,** Fette oder Fettsäuren oder auch Harze in verschiedenen Verhältnissen in schweren Mineral- oder Teerölen und setzt Alkalilösung zu, um die Fettsäuren zu verseifen. Je nach den Mengenverhältnissen gelangt man zu Produkten verschiedener Schmelzbarkeit und Konsistenz.

Zur Herstellung von Schmier-, Imprägnier- und Anstrichmitteln erwärmt man nach **D. R. P. 263 278** 60 kg eingedicktes Teeröl mit 40 kg Vulkanöl auf 80° und zieht das klare Öl vom abgeschiedenen Pech ab. Man kann, um ein ähnliches Ölgemisch zu erhalten, auch 60 oder 50 kg eingedicktes Teeröl mit 40 kg russischem Zylinderöl bzw. mit 50 kg amerikanischem Spindelöl (0,885) erhitzen, oder Wachse, tierische oder pflanzliche Öle verwenden. Oder man behandelt 50 Tl. eingedicktes Teeröl und 50 Tl. Paraffin zur Herstellung eines als Schmier-, Imprägnier- oder Anstrichmittel geeigneten Ölgemisches einige Zeit in der Wärme bei 50—80°, zieht das feste hellbraune Fett von dem abgeschiedenen Pech ab und verarbeitet jenes wie üblich auf Schmiermittel. Mit demselben Erfolg kann man auch gleiche Teile Kolophonium und eingedicktes Teeröl bei 100—120° aufarbeiten. Nach verschiedenen Zusatzpatenten verwendet man statt der Mineralöle fette Öle und Fette tierischen oder pflanzlichen Ursprungs und setzt nach einer besonderen Ausführungsform den aus eingedickten Teerölen und trocknenden fetten Ölen erhaltenen Mischungen Trockenmittel zu. Nach drei weiteren Zusätzen werden statt der Mineralöle Wollfett, ferner Fette und Wachse mineralischen Ursprungs oder Harze, Harzöle und ätherische Öle verwendet und man erhält dann ein solches Schmier-, Imprägnier- oder Anstrichmittel z. B. durch Erwärmen gleicher Teile des Teeröles mit Wollfett auf 50—80° oder mit Kolophonium auf 100—120°. Diese Öle und Fette zeichnen sich gegenüber den Mineralölschmiermitteln durch wesentlich höhere Schmierfähigkeit aus. Bei Anwendung trocknender fetter Öle oder direkt der Ölfirnisse selbst gewinnt man durch Sikkativzusatz sehr wirksame konservierende Holzanstrichmittel. **(D. R. P. 265 597—265 600.)**

Zur Herstellung eines Maschinenschmiermittels emulgiert man Sulfitablauge mit der doppelten oder dreifachen Menge Teeröl oder Mineralöl unter Zusatz von Glycerin oder Stärkesirup zur Vermeidung der Krustenbildung beim Austrocknen und unter Zusatz von Wasser bzw. wenn das Gemisch sauer reagieren sollte, von Kalk- oder Barytwasser zwecks Herabsetzung der Konsistenz. Die auf diese Weise in der Viscosität erhöhten Öle können weiter mit Fetten, Wachsen, Harzen oder Lösungsmitteln verarbeitet werden, ohne daß Zerfall der Emulsion erfolgt. **(D. R. P. 302 484.)**

286. Kautschuk-, firnishaltige und verschiedene Ersatzschmierstoffe. Schmieröl-aufsaugende Mittel.

In **Dingl. Journ. 129, 355** berichtet **J. Lear** über die Herstellung einer Maschinenschmiere aus Tran, Kautschuk, feingepulverter Mennige und Bleiweiß.

Vgl. die Gewinnung eines Schmiermittels aus Rapsöl und Kautschuk (100 Tl. Rapsöl, 2 g Kautschuk) nach **F. Boudet** in **Dingl. Journ. 1850, III, 147.**

Vgl. auch die Herstellung eines kautschukhaltigen Schmiermittels nach **A. Munkittrick** aus 4 Tl. Kautschuk, gelöst in Terpentinöl, 4 Tl. calcinierter Soda, 1 Tl. Leim, 90 Tl. Talg und 100 Tl. Wasser. **(Dingl. Journ. 1850, IV, 322.)**

In **Dingl. Journ. 202, 480** empfiehlt **J. Coleman** ein Gemenge von Mineralöl oder Paraffin und 0,5—5% Kautschuk als Schmiermittel.

Zur Herstellung eines Mineralschmieröles löst man Kautschuk in paraffinhaltigem Mineralöl von hohem Siedepunkt teilweise auf in der Weise, daß man ihn nach **D. R. P. 55 109** in Form kleiner Stückchen in das Öl einträgt. Nach einigen Tagen hat das Öl 0,6—1% Kautschuk aufgenommen und wird als zähflüssige Masse von hoher Schmierfähigkeit von dem klebrigen, unangegriffenen Kautschukrest abgegossen.

Ein vorzügliches Schmiermittel für Gashähne erhält man nach **Morris W. Travers**, „Die experimentelle Untersuchung von Gasen", Braunschweig 1905, durch Lösen von 2 Tl. Kautschukschnitzel, 1 Tl. Vaselin und $^1/_8$ Tl. Paraffin in der Wärme. Das Produkt muß schwarz, weich und etwas klebrig sein und ist dann seiner klebrigen Konsistenz wegen aus den Hahnen nicht herausdrückbar, es scheidet auch keine Kohlenwasserstoffdämpfe aus.

Nach Versuchen von **Holde** sind jedoch kautschukhaltige Mineralöle zum Schmieren von Maschinen untauglich.

Nach **S. Cohné, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1876, 1082,** kann man trocknende Öle (Lein-, Mohn-, Nuß-, Ricinusöl) durch Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd in nichttrocknende Schmieröle überführen.

Eine Beschreibung des Verfahrens der Leinölbehandlung bei höherer Temperatur im Luftstrom, wie auch zur Herstellung dickflüssiger Schmieröle aus Cottonöl oder Rüböl nach **D. R. P. 12 825** von **R. Benedikt** und **F. Ulzer** findet sich in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1887, 245.**

Als Schmiermittel soll sich nach **D. R. P. 111 484** ein Gemenge von 5—10% Ölfirnis und 95—90% Mineralöl eignen. Der Ölfirnis verliert in diesem Gemenge vollständig die Eigenschaft des Trocknens und erstarrt bei 12—15° noch nicht.

Zur Gewinnung eines Schmiermittels mischt man 80 Tl. humusreiche Braunkohle mit 20 Tl. Soda oder Ammoniumcarbonat, setzt 10—12% irgendeines Fettstoffes auch mineralischer Art zu und kocht in Gegenwart von Wasser unter stetem Umrühren auf. **(D. R. P. 335 611.)**

Als Schmiermittel eignet sich ferner konzentrierte Magnesiumchloridlauge, der man zur Erhöhung der Viscosität Glycerin und zur Ausschaltung des metallkorrodierenden Einflusses der Lauge 1% Borax zusetzt. **(D. R. P. 84 144.)**

Ein eigenartiges Schmiermittel soll man ferner aus dem Mehl stark harzigen Holzes und fein zerkleinertem Stroh erhalten können. **(D. R. P. 68 876.)**

Zur Herstellung eines geräuschdämpfenden Schmiermittels für Rädergetriebe setzt man einer bekannten Fettmischung feingemahlenen Kork zu, zweckmäßig im Verhältnis 2 : 1. **(D. R. P. 246 582.)**

Ein wirksames Schmiermittel bildet völlig oder teilweise entzuckerte Melasse, die nicht erstarrt, nicht zur Verharzung neigt und leicht wieder in ursprünglicher Beschaffenheit erhalten werden kann, wenn infolge Verdampfung eine Veränderung in der Konsistenz eintreten sollte. **(D. R. P. 290 750.)** Vgl. **F. Wiesner, Chem. Apparatur 2, 271.**

Zur Herstellung eines Schmiermittelersatzes reinigt man Seeschlick (Sapropel) durch Sedimentierung, hebt die oberste von Festkörpern freie Schicht ab und verwendet sie in eingedicktem Zustande evtl. zusammen mit Graphit, Öl oder Fett. **(D. R. P. 315 263.)**

Zur Behandlung von zur Herstellung von Schmierpropfen dienendem Fasermaterial taucht man es zunächst in ein 10proz. wässeriges Alaunbad, preßt das Material dann ab, so daß es noch etwa 50% anhaftender Flüssigkeit enthält und bringt es in diesem schwer verbrennlichen Zustande bis zur völligen Sättigung in eine Lösung von 20 Tl. Borsäure, 30 Tl. Gelatine, 40 Tl. Glycerin und 4 Tl. Formaldehyd, der man 100 Tl. Graphit zurührt, preßt etwa 20% des Flüssigkeitsüberschusses ab und verwendet die nunmehr mit einer undurchlässigen schmierend wirkenden Schicht überzogenen Pfropfen, evtl. noch mit Öl oder Fett als Schmiermaterial. **(D. R. P. 289 907.)**

Als Aufsaugungsmittel für Schmieröl bei selbstschmierenden Lagern verwendet man nach **D. R. P. 178 250** das Gemenge von Sägemehl mit einer wenig absorptionsfähigen Substanz, mit Torfpulver, das stark absorbierende Eigenschaften besitzt. Nach Erschöpfung der so hergestellten Schmiermasse kann man sie durch einfaches Aufgießen von frischem Öl wieder für die fernere Schmierung der Welle geeignet machen.

Nach **D. R. P. 112 800** ist die aus dem Mark von Maisstengeln gewonnene, von den Fasern befreite Cellulose sehr geeignet zum Aufsaugen flüssiger Schmiermittel, da etwa 10 Tl. dieses Stoffes 90 Tl. Öl aufzunehmen vermögen. Das so mit Öl imprägnierte Mark soll ein reines, nicht

ranzig werdendes Schmiermittel darstellen, das erst Öl abgibt, wenn man es einem Druck aussetzt, da jede Zelle eine Art Ölbehälter bildet.

In **D. R. P. 246 890** wird zum Schmieren von Walzenzapfen und Schiffswellen statt des bisher verwendeten, teueren, nicht lange haltbaren Rohtalges als Ersatz die Verwendung einer Fettmasse vorgeschlagen, die man durch Tränkung von Schwämmen oder Schwammabfällen mit einer nach dem Erkalten erstarrenden Fettmasse erhält. Diese Schmiermittel sollen sich dadurch besonders auszeichnen, daß sie bei Anwendung für Rädergetriebe außerordentlich geräuschdämpfend wirken. Für Automobilgetriebe verwendet man am besten ein Gemenge von 2 Tl. Fett und 1 Tl. gemahlenem Kork.

287. Allgemeines über Graphitschmiermittel.

Man kann den Graphit entweder für sich allein oder in Mischung mit anderen mineralischen Substanzen oder in Verbindung mit flüssigen Ölen und Fetten oder schließlich zusammen mit festen Fetten und Wachsen als Schmiermittel verwenden. Für Kondensationsdampfmaschinen eignet sich besonders eine Emulsion aus mit leichten Kohlenwasserstoffen getränktem Graphit und Glycerin, vielseitiger und häufiger wird der gewöhnliche Graphit zu festen Schmiermitteln als Kamm-, Zahnrad-, Ketten-, Wagen-, Hanfseil-, Drahtseilschmiere und zu Walzenbriketts verarbeitet. Für feinere Schmierzwecke kann nur der nach besonderem Verfahren entflockte Graphit verwendet werden. **(Seifens.-Ztg. 1908, 9.)**

Das erste Graphitschmiermittel war das Graphitöl von **Johnston,** das aus einer Suspension von feinst zerteiltem Graphit in mineralischem oder vegetabilischem Öl bestand. In **D. Ind.-Ztg. 1879, 401** ist auch darauf verwiesen, daß man diese Graphitschmiermittel in dicker Form als Wagenschmiere und zusammen mit Baumwollfäden als Stopfbüchsenpackung verwenden kann.

Nach **C. Fr. Otto, Seifens.-Ztg. 1913, 1198 ff.,** ist der Graphit als Schmiermittel völlig ungeeignet, und zwar in erster Linie aus dem Grunde, weil er in Verbrennungsmotoren den Zylinder verschmutzt. Weitere Gründe siehe in der genannten Abhandlung „Die Komödie vom Graphit".

Über kombinierte Öl- und Graphitschmierung berichtet **L. Ubbelohde** in der **Zeitschr. Petroleum 1913, 965.** Die Schwierigkeit der Verwendung des Graphits als Schmiermittel besteht darin, daß er, in der üblichen Menge von 2—15% dem Öl zugesetzt, sich leicht absetzt und die Schmierzuführungen verstopft. Doch läßt sich dieser Übelstand durch geeignete Rührvorrichtungen innerhalb der Schmiermittelpumpen beheben. Ein solcher Graphitschmierapparat ist in **Techn. Rundsch. 1911, 667** beschrieben. Vgl. das Referat über eine Arbeit von **Chas Mabery** in **Chem.-Ztg. 1914, 90.**

Nach **P. Werner** eignet sich völlig reiner Graphit, der Flockengraphit, ein Abfallprodukt der Anthrazitgewinnung, in Form einer Paste mit 3—6 proz. wässeriger Gallusgerbsäure in hervorragendem Maße als Schmiermittel. Das Produkt, kurz „Dag" genannt, hält sich wochen- und monatelang als beständige Emulsion und geht durch jedes Filter. Es wird in dieser Form oder innig mit Öl gemischt verwendet und dient dann als Schmiermittel „Oildag" für andere Zwecke, für die es in der ölfreien Form verwendbar ist. Oildag ist eine haltbare, homogene Suspension (oder kolloide Lösung) von Graphit und Öl, die durch die Einführung des künstlichen Graphites erhöhte Bedeutung gewonnen hat, da er in erhöhtem Maße die Bedingungen erfüllt, in haltbarer Suspension zu verbleiben, fein verteilt und vor allem rein zu sein.

Nur solche Heißdampfzylinderöle eignen sich zum Vermischen mit Graphit, die völlig frei sind von Asphalt, Pech, Teer und Harz, und man soll auch dann nicht mehr als 15—20 g des feinsten Flockengraphits auf 1 l Zylinderöl verwenden. Mit dieser Mischung läßt sich jedoch immerhin in geeigneten Graphitschmierapparaten eine fünffache Streckung des Schmieröles erreichen. **(Zeitschr. f. Dampfk. u. M. 38, 220.)**

Eine Emulsion von Wasser und Graphit, die ebenso wie die ölige Graphitemulsion als Schmiermittel dient, ist im Handel unter dem Namen „Aquadag" bekannt. Sie eignet sich nach **Zeitschr. f. Dampfk. u. M. 38, 220** vor allem zur Schmierung von Gebläsezylindern.

Während gewöhnlicher Flockengraphit nur zur Schmierung wenig beanspruchter Lager dienen kann, haben sich die unter dem Namen Oildag, Erythol, Potenzol und Kolloidgraphit im Handel befindlichen Präparate sehr gut bewährt und bringen bei schweren Lagern und Kompressoren in 2 proz., für Tropf- und Dochtschmierung schon in 1 proz. Mischung verwendet eine Ersparnis von etwa 50% an Schmiermitteln. Besonders empfiehlt **R. Schuster** in **Tagesztg. f. Brauer. 14, 45** die Graphitschmierung bei Ringschmierlagern oder als Zusatz bei der Staufferfettschmierung, auch bei Ammoniak- und Luftkompressoren wurden gute Resultate erzielt.

Zum Glätten der Reibungsflächen der Zahnräder kann in Ermangelung von Schmierfett ein Gemisch von reinem, feinstgeschlämmtem Graphit und konsistentem säurefreiem Fett angewendet werden. Bei größeren Zahnrädern besteht die Mischung zweckmäßig aus gleichen Teilen Graphit und Fett, bei feineren hingegen wird der Fettgehalt etwas erhöht. **(Seifens.-Ztg. 1917, 511.)**

Vergleichende Untersuchungen von Mineralschmierölen mit 1,5% Zusatz Oildag veröffentlicht **A. Saytzeff** in **Z. Ver. d. Ing. 58, 1174.** In allen Fällen zeigte sich ein günstiger Einfluß des sehr feinen und reinen Graphits auf die Schmierfähigkeit des Öles auch in Hinblick auf die Verminderung des Schmiermittelverbrauches.

Nach **Mayer** soll übrigens nur bei schnellaufenden Zapfen ohne große Druckbelastung fein gemahlener Graphit als Zusatz zu den Schmierfetten oder -ölen verwendet werden, für langsam

laufende Maschinenteile, besonders aber bei Ketten- und Ringschmierung hat sich gröber gemahlener Graphit besser bewährt. (**Techn. Mitt. 1918, 174.**)

Für schnellaufende, gering belastete Maschinenteile wählt man am besten ein Schmiermittel, das aus innigst gemischtem Talg und Graphit zu gleichen Teilen besteht. (**Rupprecht, Zeitschr. f. Dampfk. u. M. 1909, 15.**)

Zur Erhöhung der Aufnahmefähigkeit von Teerölen oder anderen Schmierölersatzstoffen für kolloidalen Graphit setzt man ihnen zwecks Neutralisation der Öle alkalische Stoffe, insbesondere Magnesiumhydroxyd zu. (**D. R. P. 312 376.**) Nach dem Zusatzpatent verwendet man als alkalische Stoffe organische Basen, die wie Pyridin, Anilin oder Dimethylanilin die kolloidfällenden Eigenschaften der Ersatzschmieröle besonders kräftig und rasch beseitigen. (**D. R. P. 312 937.**)

288. Herstellung von Graphit enthaltenden Schmiermitteln.

Zur Herstellung eines Schmiermittels vermischt man feste Schmierpulver (Graphit, Glimmer, Talk) mit einem die Teilchen umhüllenden Öl (Ricinusöl) und vermahlt die Masse sodann mit einem zähflüssigen Mineralöl, das die Ölumhüllung nicht löst und sich nicht mit ihr vermischt. Vgl. **D. R. P. 144 465**: Herstellung eines Schmiermittels für Dampfzylinder.

Auch ein bei Siedehitze zusammengerührtes Gemisch von 1 l Petroleum, 88 g Graphit, 3 g Bienenwachs, 9 g Talg und 3 g Ätznatron eignet sich als Maschinenschmiere. (**D. Ind.-Ztg. 1873, Nr. 40.**)

Über Herstellung eines pulverförmigen Schmiermittels für Achsen oder Wellen aus Graphit mit Eiweiß oder Eigelb siehe **D. R. P. 10 375.**

Über ein ähnliches festes Schmiermittel aus Graphitmehl, Eiweiß, Eigelb, Milch oder Blut, das man nach Koagulierung des Eiweißes bei 90° trocknet, siehe **D. R. P. 18 683.**

Ein merkwürdig zusammengesetztes Schmiermittel besteht nach **D. R. P. 7859** aus einer Mischung von Graphit mit einer Lösung von Schießbaumwolle und Campher (also Celluloid) nebst Papierstoff.

Ein Schmiermittel für selbstschmierende Lager besteht nach **D. R. P. 78 202** aus 9 Tl. Graphitpulver, 3 Tl. Fasermaterial (Lumpen, Jute, Werg oder Asbest), 3 Tl. kohlensaurem oder basisch kohlensaurem Bleioxyd und Leinöl in der nötigen Menge. Aus dem Material lassen sich auch Lagerschalen pressen, wenn man die Masse mit Wasser anrührt.

Zur Herstellung eines Schmiermittels für die inneren Teile von Kondensationsdampfmaschinen emulgiert man nach **D. R. P. 189 950** Graphit, den man mit leichtem Petroleum, Toluol, Xylol u. dgl. getränkt hat, mit Glycerin und vermag so wegen der kesselsteinhindernden Wirkungen des leichten Kohlenwasserstoffes das Kondenswasser ohne Schaden wieder in den Kreislauf einzuführen.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 603** wird die Schmierfähigkeit eines Öles durch den Zusatz von wenigen Prozent Graphit wesentlich erhöht. Ein Lagerkühlöl von Art des „Caloricit" enthält 75% Mineralöl, 22% Rüböl und 3% Graphit (siehe unten).

Zur Präparierung des Graphits als Schmiermittel nach dem **Acheson**schen Verfahren behandelt man den Graphit zuerst mit Tanninlösung und sodann mit Salzsäure. (**F. Thalberg, Chem.-Ztg. 38, 711.**)

Zur Überführung von fettigem Graphit in mit Wasser und Öl gut mischbare Form (entflockter Graphit von **Acheson**) setzt man der zu behandelnden Graphitmasse 2—10% Tannin zu oder vermischt den Graphit mit einer wässerigen Lösung von Gallusgerbsäure oder wässerigem Strohextrakt und verknetet den erhaltenen Teig während etwa 2 Stunden. Das erhaltene Produkt bildet dann in dieser Form bzw. in wässeriger oder öliger Mischung das fertige Schmiermittel. Erhitzt man den so veränderten Graphit auf Rotglut oder trocknet man ihn nur bei 100° vollständig, so verliert er jene Eigenschaft mit Wasser oder Öl mischbar zu werden und ballt sich wieder in Flocken zusammen. (**D. R. P. 191 840.**)

Zur Herstellung einer beständigen Mischung von Graphit mit Öl verreibt man entflockten Graphit als wässerige Paste innig mit Öl, worauf man das vom Öl verdrängte Wasser abgießt, so daß eine Graphit-Ölemulsion resultiert und nicht, wie z. B. nach dem **D. R. P. 191 840**, eine wässerige Graphit-Tanninemulsion. (**D. R. P. 218 218.**)

Zur Herstellung eines entwässerten Gemisches von entflocktem Graphit und Öl verdampft man aus dem Gemisch der wässerigen Paste mit Öl unter starkem Rühren in einem offenen Metallbehälter das Wasser bei niederer Temperatur (zwischen 60—85°). Man bedient sich zu dieser Verdampfarbeit entweder eines in der Temperatur genau regelbaren Ölbades oder einer anderen Abdampfvorrichtung, die beispielsweise elektrisch heizbar ist. Wenn die Entwässerung des Gemenges so weit vorgeschritten ist, daß keine Flockenbildung mehr zu befürchten ist, entfernt man den Rest des Wassers bei höherer Temperatur. (**D. R. P. 262 155.**)

Zur Herstellung eines Schmiermittels für Hähne von Dampfkesseln, Heißwasserleitungen u. dgl. preßt man Graphit mit 6—10% eines neutralen, hochsiedenden Mineralöles unter einem Druck von 10 Atm. in geeignete Form und erhält so, ohne die Eigenschaften des Flockengraphits durch klebrige Bindemittel oder Erhitzung zu verändern, eine Masse, die, ohne zu zerbröckeln, in die Schmierkanäle der Hahnküken eingeführt werden kann. (**D. R. P. 189 271.**)

Ein anderes Schmiermittel, das sich besonders für Zahnräder eignet, setzt sich nach **Techn. Rundsch. 1911, 559** zusammen aus 30 Tl. Wollfett, 20 Tl. Harzöl, je 10 Tl. Talg und Paraffin

und 30 Tl. Graphit, den man der Masse nach Entfernung der Wärmequelle zugibt, worauf das Ganze bis zum Erkalten verrührt wird.

Die Herstellung der Fahrradketten - Glättmassen beschreibt **C. Friedrich Otto in Seifens.-Ztg. 1912, 1396.** Man verlangt von einer solchen Glätte, daß sie, abgesehen von genügendem Fettgehalt, fest genug sei, um der durch das Metall in hohem Maße fortgeleiteten Sonnenhitze zu widerstehen. Jedenfalls müssen alle verwendeten Fettstoffe einen hohen Tropfpunkt besitzen. Man erhält eine solche Masse z. B. durch Verschmelzen von 50 Tl. Talg, 23 Tl. Graphit, 22 Tl. Spindelöl und 5 Tl. Ceresin, wobei der Talg ganz fortfallen oder durch Paraffin ersetzt werden kann. Nach anderen Angaben stellt man solche Schmiermittel durch Vermengen von Alkohol, Seife und Graphit her.

Ein gutes Schmiermittel für Zahnräder, Schneckengetriebe u. dgl. erhält man nach **Gummiztg. 26, 859** durch Vermischen von Talg oder Tropföl mit etwa 20% Graphit.

Die Graphit - Schmierstifte werden durch inniges Vermischen von Graphit mit Schwefel und Talg hergestellt. Oder man mischt nach **D. R. P. 89 626** 500 g feinsten Graphit mit 500 g Knochenöl, glüht die Masse unter Luftabschluß, mahlt und vermischt den so vorbereiteten Graphit mit einem Gemenge von 500 g Stearin, 50 g reinem Bienenwachs, 20 g Ceresin und 20 g Vaselinöl in der Hitze. Der erhaltene steife Brei wird in Formen gepreßt.

Einen Schmiermittelersatz erhält man aus Graphit oder Talkum und Sulfitablauge. **(D. R. P. 302 188.)**

289. Eisenglanz-, Talkum-, Schwefel-, Rußschmiermittel.

Als Zusatz zu Schmiermitteln wird in **D. R. P. 102 459** empfohlen, Körper, die mit dem Fett oder Öl nicht vermengbar sind, also z. B. Eisenglanz oder Eisenglimmer, in Schuppenform zuzusetzen. Diese Teilchen werden von dem Öl oder Fett umhüllt und lassen bei zunehmendem Druck, wie er sich innerhalb der Lager während des Ganges der Maschine ergibt, entsprechend größere Fettmengen zur Wirkung kommen, sie bilden wegen ihrer Beweglichkeit und leichten Verschiebbarkeit eine dünne Schmierschicht.

Der Zusatz von Talkum zu Paraffin oder Walrat in Schmier- oder auch kosmetischen Mitteln wurde schon in **E. P. 670/1886** empfohlen.

Das Talkum verhält sich bei der Aufarbeitung mit verschiedenen Stoffen, die es in kolloidale Form überführen können, ähnlich wie der Graphit. Man erhält durch Behandlung des Pulvers mit Ammoniak oder mit Ammoniumcarbonat in der Wärme, folgende Behandlung mit Wasser und Trocknung im Vakuum vermutlich nach der umkehrbaren Gleichung

$$4\,(SiO_2 \cdot 3\,MgO)H_2O + NH_3 \rightleftarrows 4\,(SiO_2 \cdot 3\,MgO)NH_3 + H_2O$$

ein Material, das von dem Ausgangsprodukt völlig verschieden ist, und mit Öl angerührt auch bei höherer Temperatur nicht ausflockt, so daß es ebenfalls ein wertvolles Schmierhilfsmittel bildet. So behandelt man z. B. das Talkummehl einige Stunden im trockenen Ammoniakgasstrom und erhält so eine schwer filtrierbare Suspension in Wasser und eine sich sehr schwer absetzende Suspension in mittelschweren Schmierölen. Man trocknet das Präparat dann über Schwefelsäure im Vakuum, ohne Wärmezufuhr, um ein Zusammenballen der Teilchen zu verhüten und erhält so ein Präparat, das, in Neutralfett eingetragen, dann auch bei Wärmezufuhr nicht mehr ausfällt. Auch unpräparierter Talk liefert mit schweren Mineralölen, jedoch nur dann ein wertvolles Schmiermittel, wenn man das Mineralöl in den Talk (40—60%) einträgt und nicht umgekehrt. Das Präparat emulgiert sich gut mit mittelschweren Schmierölen und liefert mit Neutralfetten ebenfalls wärmebeständige Emulsionen. **(F. Thalberg, Chem.-Ztg. 38, 711.)** Vgl. **L. Pierron, Zentr.-Bl. 1919, II, 788;** ferner **Papierfabr. 14, 58** und **P. Rohland, Chem. Apparatur 3, 6.**

Ein weißes staubförmiges Maschinenschmiermittel erhält man durch inniges Vermischen von 50 Tl. Talkum, 25 Tl. Borax und 25 Tl. Stärkemehl unter evtl. Zusatz von Ölen oder ähnlichen Schmierstoffen. **(D. R. P. 146 224.)**

Das Schmiermittel „Caloricid" wird nach **D. R. P. 50 428** hergestellt durch Verreiben eines getrockneten Gemenges von 40 g gelbem oder rotem Blutlaugensalz, etwas Wasser, 4 g Eisenchlorid und 60 g Schwefel mit 200 g Rüböl. Das Eisenchlorid hat nur den Zweck, das Präparat infolge der Bildung von Berlinerblau blau zu färben, während das Blutlaugensalz angeblich die Lager härten soll.

Über die mit Ruß versetzten Teerfettöle (Meiderol- und Russinolöle), Schmierölersatzprodukte, die während des Krieges Aufnahme fanden, siehe **Zentr.-Bl. f. Zuckerind. 1917, 862.**

Zur Herstellung eines haltbaren, die Wärme und Elektrizität schlecht leitenden Schmier- und Reinigungsmittels für Maschinen und Maschinenteile verreibt man Mineralöle nach **D. R. P. 268 189** mit calciniertem, also reinem und wasserfreiem Ruß, der das Heißlaufen und Fressen der Lager verhüten soll. Je nach Größe und Reibung der Metallteile werden bis zu 100 und mehr Prozent Ruß zugesetzt.

290. Stopfbüchsenpackungen, Weichmetallschmieren, Antifriktionslager.

Über Metallpackungen und die verschiedenen Ansichten über die Vorzüge der Stopfbüchsenfüllungen mit Fasermaterial oder einem Gemisch von metallischem Blei, Asbest-

faser, Graphit oder Mennige mit Öl usw. siehe **Gummiztg. 26, 4** und die Kontroverse, die sich über dieses Thema auf **S. 56** usf. entspinnt.

Eine Stopfbüchsenpackung erhält man nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 118** z. B. durch Verschmelzen von je 10 kg Talg und Zylinderöl, 20 kg Talkum, 30 kg Schmierseife (ungefüllt) und je 6 kg Graphit und Asbestpulver.

In **D. R. P. 231 147** ist ein Verfahren zur Herstellung von Stopfbüchsenpackungen bzw. zur Gewinnung einer plastischen, in großer Hitze nicht schwindenden Masse beschrieben. Man mischt 80 Tl. reinen Asbest, 10 Tl. Talkmehl, 20 Tl. Flockengraphit und 40 Tl. Ölgemisch mit höchstem Flammpunkt, heiß in einer Mischmaschine bis zum Erkalten, röstet die Masse in einer Trommel bei 200°, bis ein knetbares Produkt entsteht und vermischt es mit dem Gemenge von 150 Tl. eines Kompositionsmetalles in Tropfenform und einem zähen, klebrigen Fettgemisch von hohem Flammpunkt.

Von Bedeutung ist die Asbestart, die man bei Anfertigung der Stopfbüchsenpackungen wählt. Je nach der Sorte nimmt die Festigkeit der Asbestpappen bei Temperaturen oft schon wenig über 100° und besonders über 250° sehr stark ab, wobei das Material mürbe wird und schließlich zerfällt. Nur der Weißasbest bleibt auch nach 100maligem Erhitzen, was Festigkeit betrifft, annähernd unverändert und zeigt auch dem Blauasbest gegenüber keine geringere Isolierfähigkeit. Für Stopfbüchsenpackungen darf Blauasbest infolge seiner starren Struktur sogar in Mischungen und auch bei starkem Einfetten nicht verwendet werden, da er die Kolbenstangen angreift und sich stets durchdrückt. Der Weißasbest ist jedoch in anderen Fällen, wo er nicht mit beweglichen Metallteilchen in Berührung kommt, durch Blauasbest ersetzbar, der für Matratzenfüllung sogar vorzuziehen ist, da er besser füllt. **(Gummiztg. 34, 196.)**

Siehe dagegen die Ausführungen in **Gummiztg. 34, 260.** Diesen Mitteilungen zufolge sind verschiedene Handelssorten des Blauasbestes zur Erzeugung von tadellosen Blau-Weiß-Stopfbüchsenpackungen verwendbar, und nur Struktur, Härte und Bearbeitungsart des Asbestes bei der Spinnerei, besonders der Drehungsgrad der Fäden, sind für die Güte der Packung maßgebend.

Asbestschnüre mit 15% Baumwollzusatz büßen schon nach einmaligem Erhitzen auf höhere Temperatur mehr als 50% ihrer ursprünglichen Festigkeit ein. Für die Herstellung von Packungen ist auf diese Tatsachen Bedacht zu nehmen, ebenso wie als allgemeine Regel gilt, daß ein voluminös gefülltes Asbestkissen aus rein versponnenen langen Fasern vorteilhafter ist, als ein sehr fest gestopftes Kissen, da auch hier, wie bei den Wärmeisolationsmassen **(Bd. II [539]** die Luft das eigentlich isolierende Medium bildet. **(F. Bayer, Kunststoffe 6, 89, 119, 129** u. **146;** vgl. **Z. Ver. d. Ing. 60, 533.)**

Als Ersatz für Asbest bei Stopfbüchsenpackungen für 10 und mehr Atmosphären Druck eignet sich Bleiwolle, für Sattdampf von geringerem Druck Cellulose und mit Talkum oder Graphit gefüllte Papierpackung. Das dichtende Asbestkautschukband für Kesselverschlußöffnungen, Mannlöcher u. dgl. wird durch Zement ersetzt, als Ersatz für It-Platten kann ein Eisenwellring mit Kittdichtung, statt Asbestpappe Schlackenwellpappe und für geringere Beanspruchungen graphitiertes Papier oder Hartpapier mit Zement dienen. **(Gummiztg. 1918, 431.)**

Eine aus grobgepulvertem, bestem Weißmetall mit einem Fettstoff zu einem plastischen Metallkitt verknetete Stopfbüchsenpackung, die Temperaturen bis zu 350° und Drucke bis zu 1000 Atm. aushält, kommt unter dem Namen Frankalit in den Handel.

In **Dingl. Journ. 216, 178** wurden als Schmiermittel für Heißdampfmaschinen Metallegierungen, und zwar für Niederdruckmaschinen: 5 Tl. Zinn, 5 Tl. Blei, 5 Tl. Wismut, 4 Tl. Cadmium, mit dem Schmelzpunkt 65,5°, für höhere Temperaturen mit entsprechender Vergrößerung des Bleizusatzes und endlich reines Blei empfohlen.

Über das Schmiermaterial „Metallin", das aus den verschiedensten Mengen heterogenster Körper besteht (z. B. 96 Tl. Letternmetall und 4 Tl. Kautschuk oder 86 Tl. Blei, 12 Tl. Lampenruß und 2 Tl. Bienenwachs oder 80 Tl. Elfenbeinstaub und 20 Tl. Walrat usw.), finden sich ausführliche Mitteilungen in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1870, 680.**

Nach **D. R. P. 10 509** erhält man eine keiner Schmierung bedürftige Lagermasse, die sich wenig abnutzt, aus einem Brei von Graphit und Wasserglas, den man auf die Reibungsfläche aufträgt und erhärten läßt. In diesem Zustande ist die Masse mit Werkzeugen leicht bearbeitbar.

Ein Antifriktionsmaterial, das sich besonders für Eisenbahnwagenlager eignen und mit Seifenwasser statt mit Öl geschmiert werden soll, besteht nach **D. R. P. 55 962** aus einem gepreßten Gemenge von Sägespänen, pulverisiertem Eisen, Graphit, Porzellanerde, etwas schwarzer Seife, Firnis und Vaselinöl.

Nach **D. R. P. 164 639** preßt man zur Herstellung eines selbstschmierenden Lagers ein Gemenge von Zink- oder schwammigem Kupferpulver mit einem Schmiermittel unter hohem Druck in feste Formen.

Ein Antifriktionsmaterial wird nach **D. R. P. 226 887** hergestellt aus dem unlöslichen und unschmelzbaren Kondensationsprodukt von Phenol und Formaldehyd und verschiedenen Wärmeleitern, z. B. Graphit oder Metall, die der Masse in Körner-, Pulver- oder Flächenform beigefügt werden. S. a. **Bd. I [294].**

Spezialschmiermittel.

291. Zylinder-, Heißdampf-, Dampfturbinen-, Lokomobilenöle.

Über Heißdampfzylinderöle von großer Hitzebeständigkeit, die Anforderungen, die man von Seite der staatlichen Behörden an diese Öle stellt und die Art ihrer Zusammensetzung berichtet **C. Friedrich Otto** in **Seifens.-Ztg. 1912, 745** u. **769.** Vgl. **Seifens.-Ztg. 1911, 629**: Motor- und Zylinderöle; **S. 1175**: Dampfmaschinenzylinderöle; **S. 581**: Maschinenöle usf.

Siehe weiter: Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten der russischen und amerikanischen verschiedenen Zylinderölsorten. **(C. Friedrich Otto, Seifens.-Ztg. 42, 195, 311, 351, 399** u. **418.)**

Ferner: Prüfung und Beurteilung von Dampfturbinenölen. **(F. Schwarz** und **J. Marcusson, Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 385**; vgl. auch **S. 432.)**

Die höchsten Anforderungen an die Beschaffenheit der Öle stellt die Zylinderschmierung, da in diesem Falle mit hohen Temperaturen und starker Reibung zu rechnen ist; das Öl darf nicht zu leicht verdampfen da sonst Mischung des Schmieröles mit Wasserdampf erfolgt, wodurch das Kondenswasser verölt und überdies Schmierölverluste entstehen. Für Zylinderschmierung von Verbrennungskraftmaschinen eignen sich daher am besten halbschwere Öle mit einem Flammpunkt von 180—200°, da solche Öle in gasförmiger Form relativ restlos verbrennen. Je nach dem Verwendungszweck sind natürlich diese Öle ihrer Zusammensetzung nach sehr verschieden und es kann im folgenden nur auf die allgemeinen Vorschriften Bezug genommen werden, während hinsichtlich der näheren Angaben auf die Spezialliteratur verwiesen werden muß.

Bis vor wenigen Jahren war Talg das vorherrschende Zylinderschmiermaterial und auch heute werden noch vielfach Mischungen von Talg und Mineralölen, sog. Verbund- oder Compoundöle [284] verwendet, die häufig auch andere vegetabilische oder animalische Fette wie Rüböl, Baumöl, Knochenöl oder Tran enthalten. Die gebräuchlichsten Dampfmaschinenzylinderöle bleiben jedoch Mineralöle, unter denen man die dunklen sog. Vakuumöle von den hellen Valvelin- oder Valveölen unterscheidet. In der ersteren Gruppe kennt man wieder gewöhnliche und sog. Heißdampfzylinderöle, die sämtlich für die mannigfaltigen Zwecke der Technik in Spezialpräparaten häufig mit einem Gehalt von Talg oder Rüböl von besonderen Firmen dem Handel zugeführt werden. In **Seifens.-Ztg. 38, 1175, 1237** u. **1285** bringt **C. F. Otto** zahlreiche Rezepte für solche Mischungen aus seiner eigenen Praxis, die erprobt sind und sich bewährt haben.

Die Verwaltungen der Staatseisenbahnen verlangen von einem Heißdampfzylinderöl, daß es reines Mineralöl sein, bei 20° das spez. Gewicht von mindestens 0,900, einen Engler-Viscositätsgrad von wenigstens 6 bei 100° und im Pensky-Martensapparat einen Flammpunkt von wenigstens 300° haben soll. Es darf ferner in Normalbenzin nicht mehr als 0,2% Rückstand abscheiden und bei zweistündigem Erhitzen auf 300° nicht mehr als 2% seines Gewichtes durch Verdampfen verlieren. Nach **C. F. Otto** sollte jedoch jedes Heißdampfzylinderöl einen Zusatz von allerdings nicht mehr als 8% fettem Öl haben, da sich der Dampf dann leichter sättigt. **(Seifens.-Ztg. 39, 745** u. **769.)**

Für kleine, liegende Dampfmaschinen empfiehlt sich ein Gemisch von 40% amerikanischem Lion heavy Engine Oil, 40% Cosmopolitain heavy Engine Oil und 20% Pale Oil 0,900/7; für Lokomobilen wird russisches Maschinenöl 0,906/8 zugesetzt, für Heißdampflokomobilen 68% Cosmopolitain heavy Engine Oil, 17% russisches Zylinderöl, 0,912/15 und 15% filtriertes Zylinderöl A, oder 55% russisches Maschinenöl 0,906/8, 30% deutsches rötliches Maschinenöl und 10—15% FFF Valve Cylinder oil usw.

Ein Kraftmaschinenöl für allerschwerste Maschinen wird aus 70% russischem Maschinenöl 0,706/8 mit 30% Steam refined extra filtered Cylinder oil Cold test hergestellt. Dies Öl soll eine Viscosität von 9,6 haben.

Soll das Öl nicht dick, trotzdem aber zähflüssig und hochviscos sein, so werden 85% russisches Maschinenöl 0,906/8 und 15% eingedicktes Cottonöl gemischt. Diese Mischung hat eine Viscosität von fast 8.

Ein Kraftmaschinenöl zweiter Qualität gewinnt man durch Mischung von $32^1/_2$% Cosmopolitain heavy Engine Oil, 30% Lion heavy Engine Oil, 20% Pale Oil 0,900/7 (amerikanisch, Viscosität 3,34) und $12^1/_2$% Steam refined extra filtered Cylinder oil Cold test.

Für kleine liegende Dampfmaschinen von 6—8 Atm. eignet sich eine Mischung von 40% amerikanischem Lion heavy Engine Oil, 40% Cosmopolitain heavy Engine Oil und 20% Pale Oil 0,900/7.

Eine gute Mittelqualität für Lokomobilen gibt eine Mischung von 85% russischem Maschinenöl 0,906/8 und 15% filtered A Cylinder oil. Für das letztere kann auch das helle Zylinderöl 0,889 mit einer Viscosität von 3 benutzt werden.

Eine gute Mischung für Heißdampflokomobilen wird aus 68% Cosmopolitain heavy Engine Oil, 7% russischem Zylinderöl 0,912/15 und 15% filtered A Cylinder oil hergestellt.

Eine Mischung für Dampfmaschinen und Motoren gibt die Zusammenstellung aus $87^1/_2$% russischem Maschinenöl 0,906/8 und $12^1/_2$% FFF Valve Cylinder oil. **(C. F. Otto, Seifens.-Ztg. 1911, 589** u. **582.)**

In **Seifens.-Ztg. 1913, 204 ff.** berichtet **C. F. Otto** über Lokomobilenöle, die Anforderungen, die man an ihre Zusammensetzung stellen muß und die Art und Weise der herzustellenden Mischungen. Für große Lokomobilen von 150—300 PS (mit 10 Atm.) wird ein Ge-

menge von 40 Tl. FFF Valve-Zylinderöl, 30 Tl. Steam refined N, 20 Tl. Cold test (Extrafiltered), 6 Tl. raffiniertem Rüböl und 4 Tl. Klauenöl verwendet, während für Heißdampflokomobilen für 400 PS z. B. eine Zusammensetzung aus 50 Tl. LL Zylinderöl, 44 Tl. Steam refined Extra und 4 Tl. Talg gewählt wird.

In einer umfassenden, durch reiche analytische Daten gestützten Arbeit über Prüfung und Beurteilung von Dampfturbinenölen kommen **F. Schwarz** und **J. Marcusson** zu dem Schluß, daß die Verharzung dieser Maschinenöle durch harzartige, dicklige, meist sauerstoff- und schwefelhaltige Stoffe von hohem spezifischen Gewicht bewirkt wird, die sich von ungesättigten, vermutlich terpenartigen Verbindungen ableiten und durch Knochenkohle leicht adsorbierbar sind, so daß die Öle auf diese Weise gereinigt werden können. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 26, I, 385.)**

Zur Herstellung eines Dampfzylinderschmiermittels erhitzt man das von den Wollfettsäuren befreite Neutralwollfett, Rohlanolin oder Wollwachs allein oder in Mischung mit Mineralölen unter hohem Druck auf hohe Temperatur (300° und 50 Atm.) bei Gegenwart von Wasserdampf und bindet dann etwa gebildete geringe Säuremengen in Form von löslichen oder unlöslichen Seifen. Nach einer Ausführungsform des Verfahrens ersetzt man das Wollfett durch von Fettsäuren befreite Trane oder feste oder flüssige Wachse pflanzlichen oder tierischen Ursprunges. **(D. R. P. 144 465 und 146 657.)**

Ein hochviscoses Schmiermittel, das ein bei Zimmertemperatur flüssiges Zylinderöl ist, bei 100° jedoch 20 Englergrade Viscosität zeigt und das sich auch wegen seines hohen Flammpunktes von 310—315° als Schmiermittel für Heißdampfmaschinen eignet, erhält man durch Extraktion von Erdölpech mit einem flüchtigen Lösungsmittel (Benzol, Chloroform, Benzin, Petroleum oder Gasöl), folgendes Reinigen des Extraktes mit Schwefelsäure und Lauge, Waschen mit Wasser und Abtreiben des Lösungsmittels. **(D. R. P. 278 956.)**

Zur Gewinnung von Schmierölen destilliert man asphaltartige Stoffe nach ihrer Entfernung aus den Destillationskesseln, in denen sie gewonnen wurden, aus anderen Gefäßen im Vakuum und erhält so neben wenig Gas und ölfreiem trockenen Koks bis zu 60% eines verwendbaren Zylinderöles von hoher Viscosität, das durch kurze Behandlung mit Wasserdampf von leicht siedenden Bestandteilen befreit wird und so einen hohen Flammpunkt erhält. Nach einer Abänderung des Verfahrens läßt sich die Methode auch auf Braunkohlenteer in der Weise übertragen, daß man den nach Verschwelung der Braunkohle in Generatoren rückbleibenden Teer möglichst schonend, am besten im Vakuum mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Man gewinnt so bei gleichbleibenden Paraffinausbeuten 20% Maschinenöl von 188° und 10% Spindelöl von 150° Flammpunkt, die eine Viscosität von 6,2 bei 50° bzw. 4 bei 20° zeigen. **(D. R. P. 305 105 und 307 166.)**

Ein als Heißdampfzylinderöl verwendbarer Schmierölersatz resultiert durch Emulgierung von Mineralölen niedrigen Flammpunktes mit etwa 50% klarem Kalkwasser oder einer Pottaschelösung. Wenn die Emulsion zu dickflüssig wird, kann man sie mit dünnflüssigem Öl verdünnen. **(D. R. P. 322 587.)**

Ein Maschinenschmieröl für höchsten Dampfdruck wird nach **D. R. P. 4210** hergestellt durch Auflösen von ölsaurer Tonerde (aus Tonerdesulfat mit flüssiger Kali- oder Natronseife) in 80—90% hochsiedender Kohlenwasserstoffe.

292. Motorenöle und -fette.

Über Automobil- und Gasmotorenschmieröle siehe die Mitteilung von **F. Schwarz** und **H. Schlüter** aus dem königl. Materialprüfungsamte. **(Chem.-Ztg. 1911, 418.)**

Allgemein gilt: Je wärmer und heißer der Motor läuft, desto dickflüssiger und viscoser muß das Schmieröl sein, je unregelmäßiger die Maschine arbeitet, um so zähflüssiger und je höher die Umdrehungszahl ist, desto dünnflüssiger aber auch fetthaltiger muß das Öl gewählt werden. In letzterem Falle ist jedoch eine gewisse Zähigkeit des Öles notwendig, da nur ein anhaftendes Schmiermittel von den Gestängen der rasch umlaufenden Maschine nicht abgeschleudert wird. Stehende Maschinen brauchen im allgemeinen dickflüssigeres Öl als gleiche Systeme liegender Bauart und ebenso ist die Art der Steuerung von Einfluß auf die Wahl des Schmieröles. In **Seifens.-Ztg. 1911, 629, 657 u. 680** teilt **C. F. Otto** Erfahrungen mit, die er bei der Lieferung von Schmierölen für die verschiedenen Motorentypen gemacht hat.

Nach Untersuchungen von **F. Schwarz** und **H. Schlüter** wird die Entwicklung übelriechender Auspuffgase bei Verwendung der Automobil- und Gasmotorenschmieröle durch jene ihrer Anteile verursacht, die in Aceton löslich sind. Es erscheint somit der Weg gegeben, diese Mineralschmieröle in leichtere und schwerere Anteile zu zerlegen und letztere, die in Aceton löslich sind, abzutrennen, um auf diese Weise die Geruchlosmachung der Auspuffgase zu erzielen. **(Chem.-Ztg. 1911, 418.)**

Schmieröl für Dieselmotoren soll einheitliches Öl vom Flammpunkt 200—220° sein, die Viscosität 7—9 Englergrade bei 40°, das spez. Gewicht von nicht über 0,920 bei 15°, einen Säuregehalt von höchstens 0,01% besitzen und frei von Wasser, Kautschuk, Harzen und Fremdstoffen sein. **(B. Rosemann, Ölmotor 5, 12.)**

Die Motorzylinderschmieröle müssen reine, helle, säurefreie Mineralmaschinenöle von niedrigem Erstarrungspunkt sein, einen Flammpunkt nicht unter 170° und eine Viscosität von 6—14 Englergraden bei 50° zeigen und überdies in ihrer chemischen Zusammensetzung möglichst

viel kohlenstoffarme Verbindungen enthalten, da der Kohlenstoffreichtum des Öles die Menge der unverbrannten Rückstände bedingt. Bei Herstellung dieser Schmieröle trachtet man daher durch Behandlung mit Schwefelsäure oder auf physikalischem Wege durch Anwendung von Aceton und anderen Lösungsmitteln die kohlenstoffreichen Verbindungen herauszulösen und erzielte besonders auf letzterem Wege in kleinen Verhältnissen bisher gute Resultate. Ein abschließendes Urteil ist, namentlich was das Flugzeugwesen anbetrifft, bisher noch nicht zu fällen. (**F. Schwarz** und **H. Schlüter, Ölmotor 1, 505.**)

Zur Herstellung von Motorschmiermitteln, die kein freies Alkali enthalten dürfen, versetzt man eine Mischung von möglichst hartem Stearin und russischem Erdöl nur mit so viel Ätzalkali, daß die vorhandene Stearinsäure fast vollständig in ihr Natronsalz verwandelt wird. (**Angew. Chem. 20, 1152.**)

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 818** werden Automobilöle aus einem Gemenge von amerikanischem Valve Cylinder Oil und einem russischen oder amerikanischem Maschinenöl (spez. Gewicht 0,906/8) hergestellt, und zwar mit einer Menge von 12%, 6% und 2—3% des ersteren, je nach dem gewünschten Flüssigkeitsgrade. Schwere Lastautomobile brauchen ein Öl, das zu obiger Mischung einen Zusatz von 3—5% Rüböl erhält. Die Öle werden bei 75° gemischt.

Ein Automobilöl, das genauer Prüfung zufolge bei normaler Schmierung weder Rußentwicklung noch eine mehr als normale Verschmutzung der Ventile und Kolben herbeiführt, erhält man nach **F. C. Krist, Seifens.-Ztg. 1913, 643** durch Mischen von 25% amerikanischem, hellem Zylinderöl mit 75% Mineralöl vom spez. Gewicht 0,901, mit dem Flammpunkt 210° und der Viscosität 13 bei 20° und 3 bei 50°.

Über Kraftradöle siehe die Aufsatzfolge von **C. Friedrich Otto** in **Seifens.-Ztg. 1912,** beginnend **S. 1148.**

Für Automobilgetriebeschmierung wird nach **Seifens.-Ztg. 1911, 1120** meistens ein Gemisch von konsistentem Maschinenfett und Öl verwendet. Man erhält beispielsweise ein mittelflüssiges Autogetriebeöl aus 40 Tl. FFF Valve oder Cold test Cylinder Oil, 55 Tl. russischem Maschinenöl 0,906/8 und 5 Tl. Talg oder Lardöl. Sollen nur reine Mineralöle zur Verwendung gelangen, so mischt man 40 Tl. XXX Valve Cylinder Oil und 60 Tl. russisches Maschinenöl 0,906/8.

Ein allen Anforderungen entsprechendes Automobilfett erhält man nach **L. Janke, Seifens.-Ztg. 1912, 392** aus 100 Tl. Rüböl, 35 Tl. Talg, 14 Tl. Ätzkalk, 4 Tl. 40grädiger Natronlauge und 750 Tl. russischem Mineralöl (0,906/8), schließlich setzt man noch, wenn sämtliches Mineralöl eingekocht ist, 50 Tl. Rüböl zu.

Nach **F. P. 445 858** erhält man ein konsistent bleibendes, noch bei etwa 100° festes Schmiermittel für die Bewegungsteile bei Automobilen u. dgl. durch Verrühren von 3 Tl. konsistentem Schmalzfett mit 1 Tl. Bleiweiß und 2 Tl. festem Mineralöl.

Über Lagerschmierung durch Fette siehe auch **Rupprecht, Techn. Rundsch. 1909, 41** u. **70.**

293. Wasser- und kältebeständige, ferner Lagerkühl-Schmieröle. (Erkennung heißgelaufener Lager.)

Turbinenschmieröle brauchen nicht besonders viscos, müssen jedoch stark wasserabstoßend sein und dürfen diese Eigenschaft während des Gebrauches nicht verlieren. Für Umlaufschmierung sollen nur reine Mineralöle verwendet werden, von denen eine Pearsons-Dampfturbine stündlich pro effektiver PS etwa 0,16 g verbraucht. Statt der Umlaufschmieren ist auch Tropföl- und Dochtschmierung im Gebrauch. (**C. Friedrich Otto, Seifens.-Ztg. 42, 729** u. **749.**)

Nach **Seifens.-Ztg. 1913, 16** stellt man ein Regulatorenöl für Wasserturbinen und Dieselmotorenbetrieb her durch Mischen von 80 Tl. russischem Maschinenöl (0,906/8) mit 20 Tl. Senffettöl bei 80°.

Eismaschinen-Kompressorenöl muß einen möglichst tiefen Gefrierpunkt, niedriges spezifisches Gewicht, gute Schlüpfrigkeit und normalen Flamm- und Brennpunkt aufweisen, es soll ferner frei von Harz und von anorganischen und organischen Säuren sein und soll sich mit 40 Tl. Erdölbenzin klar mischen. Geeignet sind verschiedene russische und amerikanische Öle, ferner auch ein russisches Spindelöl 0,885/887, nicht aber ihrer mangelnden Gleitfähigkeit wegen, die als Ersatz angebotenen Präparate, die meist Calciumchlorid enthalten. Das früher häufig verwendete Glycerin ist zu teuer. (**C. F. Otto, Seifens.-Ztg. 39, 304.**)

Zur Herstellung kältebeständiger Teeröle oder Teerfettöle mischt man die aus Steinkohlenteer im Gemenge mit festen sich leicht abscheidenden Stoffen erhaltenen Teeröle mit den bei der Extraktion von Mineralölen mit schwefliger Säure (**D. R. P. 216 459**) oder Aceton (**D. R. P. 166 452**) erhaltenen Kohlenwasserstoffextrakten, die den Teerfettölen nahe stehen und ein hohes Lösungsvermögen für die festen Anteile der Teerfettöle besitzen, so daß sie mit ihnen klare Lösungen geben und ihre Eigenschaften hinsichtlich der Kältebeständigkeit, der Zähflüssigkeit und des Entflammungspunktes verbessern. (**D. R. P. 308 786.**)

Über Verwendung von Petroläther oder anderen leichten Kohlenwasserstoffen als Schmiermittel für Maschinen, die bei niedrigen Temperaturen arbeiten, siehe **D. R. P. 165 744.**

Als Schmiermittel für zur Gasverflüssigung dienende Kältemaschinen eignen sich bei gewöhnlicher Temperatur feste und bei sinkender Temperatur immer fester werdende, höher als Paraffin oder Stearin schmelzende Gemische dieser Stoffe mit Leim und feinem Graphitpulver.

Auch bei sehr niedrigen Temperaturen behalten diese Gemenge ihre Schmier- und Abdichtungsfähigkeit bei. **(D. R. P. 313 800.)**

Graphit bildet übrigens das einzig verwendbare Schmiermittel für Maschinen, die zur Herstellung von flüssigem Wasserstoff dienen.

In **Seifens.-Ztg. 1913, 614** berichtet **F. C. Krist** über Lagerkühlöle, die dazu dienen, ein heißgehendes Lager abzukühlen und auch in weiterem Verlauf eine Erwärmung zu verhindern. Alle diese Öle enthalten als wesentlichen Bestandteil leichtverdunstende organische Lösungsmittel, die während des Verdunstens zu dieser Arbeit der Umgebung, also dem heißen Lager Wärme entziehen und dieses dadurch abkühlen. Die idealsten Flüssigkeiten wären Äther und Benzin, die jedoch wegen ihrer zu großen Flüchtigkeit und wegen der explosiven Eigenschaft ihrer Dämpfe nicht angewendet werden sollten. Man setzt einem gewöhnlichen Schmiermittel, z. B. polymerisiertem Ricinusöl daher zweckmäßig 24 Tl. Petroleum und 1% Amylacetat zu und erhält so ein Präparat, das besonders beim Einlaufen neuer Maschinen oder bei Verwendung in stark belasteten Lagern mit Ringschmierung gute Dienste tut.

Käufliche sog. Lagerkühlöle sind nach **Seifens.-Ztg. 1912, 301** häufig nur rotgefärbte Gemische von Rüb- oder Lardöl mit amerikanischem Mineralschmieröl, die evtl. einen Zusatz von 3—5% Graphit erhalten.

Ein Lagerkühlöl wird nach **Welwart, Seifens.-Ztg. 1912, 341** beispielsweise hergestellt durch vorsichtiges Erhitzen von 90% Rüböl, 8% Benzin und 2% geschlämmtem Graphit. Nach **Jahrg. 1911, 630** mischt man Neutralfett, Mineralschmieröl, Campheröl und Äthyläther.

Nach **Heeren, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1877, 173** soll man zur Abkühlung heißgelaufener Lager eine Mischung von Schwefel und Fett zur Anwendung bringen, die sich, wie auch andere Autoren festgestellt haben, für den Zweck tatsächlich sehr gut eignet. Vielleicht verbindet sich der Schwefel mit dem feinen Metallstaub der abgeriebenen Lagerschalen zu Schwefelmetall, das mit dem beigesetzten Fett ein ausgezeichnetes Schmiermittel liefert.

In **Farbenztg. 19, 1186** regt **Kayser** aus Anlaß von Unglücksfällen, die durch das Heißwerden rotierender Metallteile verursacht wurden, die Verwendung von Farben an, die die Eigenschaft besitzen ihren Ton bei einer bestimmten, stets fest liegenden Temperatur zu ändern. Man reibt diese Farben mit Öl an und erhält so bei besonders sorgfältig auszuführender Arbeit allerdings teuere, jedoch deckende Anstriche, die ihren Zweck erfüllen.

Solche zur Erkennung der Überhitzung von Maschinenteilen geeignete Farben sind die Doppelsalze aus 1 Tl. Kupferjodür (oder Jodsilber) und 1,2 Tl. Quecksilberjodid: $AgJ \cdot HgJ_2$ und $Cu_2J_2 \cdot 2\,HgJ_2$, von denen das erstere schwach gelblich gefärbt bei 90—100° lebhaft carminrot wird, während die Kupfer-Quecksilber-Jodverbindung bei 60—70° von Scharlachrot in Schokoladebraun übergeht. 85% des Kupfer- und 15% des Silbersalzes führen zu einem Farbenumschlag von Zinnoberrot bis fast Schwarz. Man trägt das trockene Pulver im Gemenge mit Vaselin, besser mit Firnis auf den Maschinenteil auf, umgibt die Stelle mit einem weißen Anstrich und überzieht das Ganze für niedere Temperaturen mit einem farblosen, für hohe Temperaturen mit einem mit sog. Aluminiumfarben angerührten Decklack. Die Anstriche erhalten sich in letzterem Falle mehrere Jahre.

Zur Herstellung von Schmiermitteln, welche Heißlauf der Maschine anzeigen, setzt man ihnen Naphthalinschwefel zu, läßt dann nach einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens erkalten und verleibt der Masse gebrannte Magnesia oder äquivalent wirkende Oxyde, Hydroxyde, Peroxyde oder dgl. ein. Der wie üblich den Schmiermitteln zugesetzte Schwefel zersetzt sich bei etwa 160° unter Schwefelwasserstoffentwicklung, die den Heißlauf der Maschine anzeigt, doch löst sich Schwefel allein im Schmiermittel zu wenig, so daß sich seine Hauptmenge krystallinisch ausscheidet und so schmierungshemmend wirkt. Der durch Zusammenschmelzen gleicher Teile Schwefel und Naphthalin, Eingießen der Schmelze in kaltes Wasser und Mahlen des erkalteten Stoffes erhaltene Naphthalinschwefel zeigt diese unwillkommene Nebenerscheinung nicht und hat die Eigenschaft, schon bei 70° sich mit Magnesia umzusetzen und bei Gegenwart von Öl oder Talg, mit denen man den Naphthalinschwefel zu einer Salbe anrührt, Schwefelwasserstoff zu entwickeln. **(D. R. P. 275 055.)**

294. Transformatoren-, ferner elektrisch leitende Öle.

Über Transformatorenöle siehe die Ausführungen von **F. Breth** in der Zeitschrift **Petroleum 1911, 290** und den Auszug in **Seifens.-Ztg. 1911, 1098.**

Die erste Anforderung, die man an ein Transformatorenöl stellen muß, ist völlige Abwesenheit von Säure, Alkalien, namentlich aber von Wasser, da die geringste Spur Feuchtigkeit z. B. ein Gehalt von 0,04%, die Durchschlagsfestigkeit des Öles bei 4 mm Elektrodenentfernung von 40 000 Volt auf die Hälfte herabsetzt. Dementsprechend fand **E. Schwab,** daß auch beim Stehen dieser Öle an der Luft mit 90% Feuchtigkeitsgehalt nach je 24 Stunden die Durchschlagsfestigkeit von 37 400 Volt auf 22 600, 17 400, 10 600, 6700, 6100, 5800 Volt fiel. Im übrigen sind Transformatorenöle Mineralöle, die bei einem spez. Gewicht von 0,890 und einem Stockpunkt von mindestens minus 15°, bei 50° eine Viscosität von 5—8 Englergraden anzeigen. **(Seifens.-Ztg. 42, 100, 122.)**

Nach **Seifens.-Ztg. 1912, 842** wird das Öl am einfachsten dadurch von seiner Feuchtigkeit befreit, daß man es mit Kalk verrührt (der ihm auch einen evtl. Säuregehalt entzieht), worauf man es durch ein Gemenge von frischgeglühtem Sand und etwas Knochenkohle filtriert.

Ebenso schädlich wie Spuren von Wasser sind in Transformatorenölen auch Staubteilchen, die, wie z. B. Baumwollfasern, Feuchtigkeit adsorbieren, sich dann zwischen den Elektroden anordnen und eine leitende Brücke bilden, so daß eine einzige Faser die Ursache eines Unfalles bilden kann. Sorgfältigste Filtration der Isolieröle ist daher Bedingung. **(Zeitschr. f. Dampfk. u. M. 1917, 124.)**

Über das Reinigen und Entwässern von Transformatoröl siehe **A. P. 1 425 645.** — Vgl. **[365.]**

Ferner dürfen Transformatoren- und Schalteröle auch bei starkem Erwärmen nur wenig verdampfen und sollen auch nach 70stündigem Erwärmen auf 120° unter Durchleiten von reinem Sauerstoff völlig klar und in Benzin (0,700) ohne Rückstand löslich bleiben. Die Besprechung weiterer Anforderungen und Prüfungsmethoden findet sich in **Zeitschr. f. Dampfk. u. M. 38, 220.**

Nach **A. Berninger** ändert sich der Isolationswiderstand des Transformatoröles in dem Temperaturbereich von 0—30° sehr erheblich, so daß in allen Fällen, in denen die Kenntnis des Isolationswiderstandes von Bedeutung ist, zunächst die dem normalen Betrieb entsprechende Temperatur ermittelt und der Widerstand des Öles bei dieser Temperatur gemessen werden muß.

Als Transformatoröl verwendet man nach **de Wolf** entweder wasserhelles Mineralöl, das einen niedrigen Brennpunkt besitzt und bei längerer Erwärmung keinen Niederschlag abscheidet, oder dunkles, schwereres Öl von hohem Brennpunkt, das aber bei Erwärmung absetzt. Ersteres Öl ist bei wassergekühlten Transformatoren vorzuziehen. Die Öle müssen völlig säure-, schwefel-, alkali- und feuchtigkeitfrei sein, ihr Entflammungspunkt soll über 100°, ihre Verbrennungstemperatur über 200° liegen; sie sind dann durchschnittlich ein Jahr haltbar. Die früher im Gemisch mit Mineralöl ihrer hohen Isolationsfähigkeit wegen viel verwendeten Harzöle werden heute nicht mehr als Transformatorenöle verwendet, da sie zu leicht verdampfbar sind. **(Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1910, 398.)**

Zur Verdickung elektrischer Isolationsöle tropft man bis zur gewünschten Konsistenz in das 100° heiße Öl Salzlösungen bzw. Suspensionen ($CaCO_3$, $MgCO_3$, $CaSO_4$) ein. **(D. R. P. 76 773.)**

Als Mineralölersatz für die Verwendung in Transformatoren oder Schaltern eignen sich Teeröle, die roh oder destilliert unter Wasserstoffdruck mit fein verteilten oder leicht schmelzbaren Metallen, Legierungen oder Hydrüren oder solchen Metallverbindungen behandelt werden, die das Metall nur locker an einen nicht sauren Rest gebunden enthalten. Es eignen sich z. B. fein verteiltes Natrium, Kupfer, Eisen, Nickel, Calciumhydrür, Natriumamid oder Calciumcarbid, die man am besten mit Fullererde gemischt zur Anwendung bringt und mehrere Stunden bei erhöhter Temperatur auf die Öle einwirken läßt. Gleichzeitig werden die Öle dadurch vollständig entschwefelt und entsäuert und von ihren ungesättigten Verbindungen, die sonst die gefürchtete Harzbildung hervorrufen, befreit. Aus Braunkohlenteertreibölen erhält man so farblose oder hell gefärbte Spindelöle. **(D. R. P. 299 691.)**

Zur Erzeugung von Transformatorenöl oxydiert man Teeröle bei niederer Temperatur mit Kaliumbichromat-Kaliumpermanganatlösung, evtl. bei Gegenwart eines gegen Oxydation beständigen Lösungsmittels, in welchem Falle man etwa bei 0° arbeiten kann, und trennt so die Teeröle in zähflüssige Harze und flüssige Öle. **(D. R. P. 332 249.)**

Zur Herstellung von feuersicheren, schwer verbrennlichen, isolierenden Flüssigkeiten für Transformatoren und Schalter setzt man dem Schalteröl neben einer nicht brennbaren, isolierenden, leicht flüchtigen Flüssigkeit, wie Tetrachloräthan oder Epichlorhydrin Anilin oder Dimethylanilin oder eine andere organische, nichtleitende Base zu, die auftretende saure Zersetzungsprodukte neutralisiert. **(D. R. P. 315 402.)**

Um Transformatorenöl oder andere für elektrische Zwecke benutzte Öle wieder verwenden zu können, behandelt man das Öl mit Aceton, zieht die acetonhaltige Schicht ab und entfernt den im Öl verbliebenen Acetonrest durch Destillation. Methylalkohol ist für denselben Zweck kaum verwendbar, da seine Wirkung wesentlich schwächer ist, als die des allerdings teueren Acetons. **(D. R. P. 271 196.)**

Weitere Angaben über Transformatorenöl und über einen Apparat zu seiner Reinigung und Trocknung bringt **H. Schröder in Chem. Apparatur 1916, 205 u. 213.**

Zur Gewinnung schmierfähiger, metallschützender und die Elektrizität leitender Öle löst man 30 Tl. bei niederer Temperatur getrockneten naphthensauren Kalk in 70 Tl. hellem Mineralschmieröl (13—20 Flüssigkeitsgrad nach Engler) durch längeres Erwärmen im Wasserbade unter häufigem Rühren. Das dann erhaltene flüssige Schmiermittel ist wesentlich zäher als das ursprüngliche. Die so gewonnenen Lösungen naphthensaurer Salze von Schwermetallen in schweren Mineralölen (Kupfernaphthenate) bilden dann das stromleitende Öl, während die Lösungen der Calciumnaphthenate als Schmieröle zur Verwendung gelangen. Sie können auch als Rostschutz- und Schmiermittel für Gewehrläufe dienen, um saure, im Gewehrlauf angesetzte Produkte zu neutralisieren. Je nach der Menge der zugesetzten Naphthenate kann man auch hochviscose, wertvolle Schmiermittel erzeugen, wenn man die Mengenverhältnisse so wählt, daß die Produkte noch flüssig bleiben. **(D. R. P. 261 070.)**

Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit schwerer Erdölkohlenwasserstoffe setzt man ihnen nach **D. Holde** Seifen der Naphthensäuren oder Phenolseifen zu. Naphthensäuren selbst

erhöhen die Leitfähigkeit nur wenig. Entsprechend der Zugehörigkeit zu der Reihe der cyclischen bzw. aliphatischen Kohlenwasserstoffreihe zeichnet sich das schwere Teeröl auch in phenolfreiem Zustande gegenüber dem schweren Mineralöle durch wesentlich größeres Leitvermögen aus. (**Ber. 48, 14**; vgl. **Ber. 47, 3239** und **Zeitschr. f. angew. Chem. 21, 2138.**)

Nach **Ö. P. Anm. 6322/04** wird ein elektrisch leitendes Schmiermittel hergestellt aus Wollfett, Antimonbutter und Chlorzink.

Zur Herstellung eines stromleitenden Schmiermittels werden nach **Ö. P. Anm. 1789/06** Öle oder Fette mit feinstverteiltem Aluminiumpulver evtl. in der Wärme vermischt.

Eine Vorschrift zur Herstellung von Kollektorglätte findet sich in **Seifens.-Ztg. 1912, 842**: Man verschmilzt 24 Tl. Talg, 66 Tl. flüssiges Paraffin, 6 Tl. Ricinusöl erster Pressung und 18 Tl. Ceresin und verteilt in der Schmelze 6 Tl. geschlämmten Graphit und $^1/_2$ Tl. feinstverteiltes metallisches Kupfer.

295. Konsistente Maschinenfette, Allgemeines und Fabrikationsgang.

Das Wesen der Starrschmiere erörtert **Kunkler** in **Seifens.-Ztg. 1921, 1011.**

Konsistente Maschinenfette sind kolloidale Lösungen von Kalk- bzw. Kalknatronseifen in Mineralöl. Die Güte des Materials hängt von der Höhe des Seifengehaltes ab. Unter 15% Fettsäuregehalt soll nicht gegangen werden.

Über die Verwendung des Montanwachses als Verdickungsmittel für Mineralölschmieren zur Herstellung von konsistenten Schmierfetten siehe **H. Pommeranz, Kunststoffe 10, 85.**

Um Mineralschmieröle dickflüssiger zu machen, verwendete man schon in den achtziger Jahren eine Lösung von fettsaurer Tonerde in 10 Tl. Mineralöl. Das Produkt war unter dem Namen „flüssige Gelatine" im Handel. Zum Verdicken dünnflüssiger Mineralöle ebenso wie zur Herstellung matter Lacke dient ferner nach **Bottler, Kunststoffe 1912, 266** das Aluminiumlinoleat in der Menge von 5—8 bzw. 4—10% vom Ölgewicht.

A. Kraus teilt die konsistenten Fette, die erstmalig von **G. Racz** in Ungarn hergestellt wurden, je nach der Art der Verseifung ein in Kalkmilchfette und Kalkhydratfette und beschreibt die Verfahren der Darstellung in **Seife 3, 602, 640 u. 666.** Ein konsistentes Fett guter Beschaffenheit darf keine mechanisch eingearbeiteten Beschwerungsmittel oder Verunreinigungen enthalten, sein Tropfpunkt soll mindestens 70° betragen, es muß völlig neutral sein und darf beim Lagern und während des Verbrauches kein Mineralöl ausscheiden. Es wird für Transmissionen und leichte Lager mit einem Gehalt von 10% verseifbarem Öl oder Fett hergestellt, während Fette für schwerbelastete Lager einen Zusatz von 20% Knochenfett erhalten sollen. Ein Fett, das einen Schmelzpunkt von 75° hat, wird beispielsweise erhalten durch Zusammenschmelzen von 90 kg Rüböl, 40 kg Kalk und 870 kg Mineralöl 0,885.

Nach anderen Angaben sollen konsistente Fette keinen freien Kalk enthalten, so daß man zweckmäßig den mit der zum Löschen eben hinreichenden Menge Wasser behandelten Kalk mit überschüssigem Mineralöl zum homogenen Brei verrührt, worauf man das Rühren einstellt, wenn man die gewünschte feste Konsistenz erzielt hat. Je nach dem Verwendungszweck des Fettes verarbeitet man in die Mineralöl-Kalkmasse, z. B. für Transmissionen und leichte Lager, 10% verseifbare Fette oder Öle, für schwerer belastete Lager wie oben erwähnt 20% Knochenfett. (**Seifens.-Ztg. 1911, 929.**)

Starre Fette verwendet man als Schmiermittel dann, wenn Öle nicht genügend haften würden oder wo eine Beschmutzung von Waren verhindert werden soll. Der Schmelzpunkt dieser Schmiermittel darf nicht zu hoch liegen (75—85°, in Ausnahmefällen 100—130°), da die zu schmierenden Maschinenteile durch Reibung auf die Schmelztemperatur der Starrschmiere gebracht werden müssen, damit diese ihre Wirkung entfalten kann. Andererseits muß der Schmelzpunkt doch so hoch sein, daß das Präparat in der Wärme nicht ausfließt. Man erzeugt die Starrschmieren durch Verrühren irgendeiner Ölart mit einer Kalkseife und dementsprechend ist die Starrschmiere auch in ihren Eigenschaften von der Herkunft des Öles abhängig. Bei höheren Drucken versagen übrigens die meisten starren Schmiermittel. (**v. Kapff, Z. Ver. d. Ing. 58, 1186.**)

Für die Wertbeurteilung der Starrschmiermittel, insbesondere der konsistenten Maschinenfette, kommen neben dem Aussehen, der Konsistenz und dem Gehalt an Kalkseife noch der Tropfpunkt, die Qualität des Mineralöles und die Abwesenheit von freien Säuren und Beschwerungsmitteln in Betracht. (**Seifens.-Ztg. 40, 17 u. 58.**)

Über den physikalischen Zustand von Maschinenfetten, öligen Kalkseifenlösungen (bestehend aus 15—20% Kalkseife, 1—4% Wasser und schweren Mineralölen) veröffentlicht **Holde** ausführliche, auf experimentelle Versuche gestützte Angaben in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 2138.**

Zur Fabrikation im kleinen verwendet man Kessel mit direkter Feuerung und rührt mit einem Rührscheit aus gerbstoffarmem Holz. Egalisiert wird das Fett in kleinen Partien in einem halbkugeligen Gußeisenkessel unter Luftkühlung durch Rühren und Schlagen mit dem Kugelrührer. — Zur Herstellung der konsistenten Maschinenfette kann man tierische oder vegetabilische Neutralfette oder Fettsäuren verwenden. Letztere werden vorgezogen. Man verwende nur besten Ätzkalk von nicht mehr als 1% Magnesiumoxydgehalt. Für Neutralfette setzt man den Kalk als Kalkmilch, für Fettsäuren als Kalkhydrat zu. Als Mineralöle kommen nur leichtere Sorten, wie Spindelöle (hauptsächlich das vom spez. Gewicht 0,885) in Betracht.

Allgemeine Angaben über die Verarbeitung a) von Neutralfetten: Man bringt die Neutralfette oder Öle mit ungefähr der Hälfte des Mineralöles in den Kochkessel, gibt die frischbereitete,

durch ein feines Bronzesieb filtrierte Kalkmilch (1 : 4) hinzu und kocht unter beständigem Rühren bis zum Verband. Beginnt der Seifenleim klar zu spinnen, so fügt man unter stärkerem Erwärmen den Rest des Mineralöles bei. Bildet das Fett eine homogene Masse, so wird die Natronlauge unter sorgfältigem Rühren zugesetzt. Sobald der Verband vollständig ist, wird die Masse $^1/_2$—1 Stunde stehen gelassen und sodann kaltgerührt. Gefärbt wird unmittelbar vor der Kühlung mit Anilinfarben, beispielsweise Sudan 2 G (für 100 kg Fett 20—30 g), gelöst in der gleichen Menge Olein oder in der verarbeiteten Fettsäure, der man ca. die fünffache Menge Mineralöl zugesetzt hat. b) Von Fettsäuren: Die Hälfte des Mineralöles wird im Kessel mit dem, mit etwa der vierfachen Menge Mineralöl angerührtem Kalkhydrat gleichmäßig verrührt, sodann auf etwa 90° erwärmt, mit der Fettsäure versetzt und weiter erwärmt. Wenn der Kesselinhalt überzusteigen droht, wird die Lauge unter nachträglichem, intensivem Rühren zugegeben und etwas Wasser nachgeschickt. Dann wird nach etwa 5—10 Minuten weitererwärmt, der Dampf abgestellt und das Fett bei bedecktem Kessel ca. $1^1/_2$ Stunden sich selbst überlassen, worauf man färbt und kaltrührt. (**F. C. Krist, Seifens.-Ztg. 41, 422** u. **452**; siehe auch **Seifens.-Ztg. 1913, Nr. 46** u. **47** und **1911, Nr. 8.**)

296. Herstellungsvorschriften für Starrschmieren.

Die meisten der folgenden Vorschriften finden sich zum Teil wörtlich in der älteren Literatur. Siehe z. B. das Verfahren der Herstellung von Wagenschmieren aus Teeröl, Harzöl und Kalk in **Polyt. Zentr.-Bl. 1868, 352** und **Dingl. Journ. 110, 289:** Man unterwirft Teer der Destillation wobei aus 600 kg reinem Teer gewöhnlich gewonnen werden: 26 kg leichtflüssiges Öl und 438 kg dickeres Öl. Das erstere kann in der Malerei angewendet werden, das letztere zur Darstellung der Schmiere; um dieses zu reinigen, wird es in einem kupfernen Kessel 2 Stunden lang unter Zusatz von 1 Tl. Zink oder gelöschtem Kalk gekocht. Das Öl wird in kupferne, mit Hähnen versehene Behälter ruhig hingestellt, wobei sich oben das gereinigte Öl, unten dagegen die Unreinigkeiten ablagern. Das gereinigte Öl wird nun zur Darstellung einer Kalkverbindung (pâte de la chaux) angewandt, die wiederum die Basis für die Schmiere bildet. Die Kalkpaste wird durch 12stündiges Erwärmen von 36 kg gelöschten Kalkes mit 52 kg Öl gewonnen; sie muß flüssig sein und eine schokoladenbraune Farbe besitzen.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 209** werden konsistente Maschinenfette erhalten durch Verschmelzen beispielsweise von 80 kg Kammfett, 40 kg gelbem Talg, 120 kg hellem, amerikanischem Spindelöl (0,885) und 120 kg Kalkmilch (13—15° Bé); zuletzt verdünnt man mit 360 kg hellem, amerikanischem Spindelöl. Es sind noch drei weitere Vorschriften angegeben.

Ein konsistentes Maschinenfett wird nach **Seifens.-Ztg. 1911, 1097** erhalten aus 100 kg Destillatolein, 50 kg Kalkhydrat und 850 kg Mineralöl (0,885) bei 90°.

Ein hellgelbes Maschinenfett mit einem Tropfpunkt nicht unter 95° und einem Mindestaschengehalt von 1,8% erhält man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 247** durch Verrühren eines 100° R warmen Gemenges von 20 kg Talg und 38 kg russischem Mineralöl (0,910) mit einer innigen Mischung von $2^1/_2$ kg gelöschtem Kalkpulver und 40 kg desselben Mineralöles. Man kocht, bis das Fett die gewünschte Konsistenz hat, läßt dann einige Stunden warm stehen und bearbeitet die erkaltete Masse schließlich mit der Tellerwalze.

Ein gutes Tovotefett erhält man als Gemisch ölsaurer Verbindungen von Tonerde, Kalk oder Magnesia mit einem Mineralöl allein oder im Gemenge mit vegetabilischen Ölen nach folgenden Angaben in **Farbe und Lack 1912, 302:** Man kocht 150 kg paraffinfreies gelbes Mineralöl (spez. Gewicht 0,9) und 150 kg entsäuertes Rüböl mit 37 kg gelöschtem, pulverförmigem Kalk, setzt eine Lösung von 1,5 kg Kolophonium in 1,288 kg 28grädiger Ätznatronlauge zu, verrührt die Masse nach bewirkter Verseifung mit 400—500 kg Mineralöl und färbt schließlich mit rohem Palmöl oder einem fettlöslichen Teerfarbstoff. Nach 3 Stunden der Ruhe wird das Fett von dem Kalkwasser abgeschöpft und in einem anderen Kessel gerührt, bis es kurze feine Fäden zieht. Durch nachträgliches Pressen und Walzen verleiht man dem Schmiermittel die geeignete gute Handelsform.

Nach **Seifens.-Ztg. 38, 929** wird ein konsistentes Maschinenfett aus 90 kg Rüböl, 40 kg Kalk, 870 kg Mineralöl (0,885) hergestellt. Der Schmelzpunkt dieses Fettes ist 75°. Bei der Herstellung ist zu beachten, daß zum Ansatz das gleiche Quantum Mineralöl zu verwenden ist, wie das der verseifbaren Öle und Fette, ferner, daß zum Löschen des Kalkes nicht mehr Wasser als nötig zugesetzt und der Ansatz gekocht wird, bis eine Probe hart und brüchig ist. In den fertigen Ansatz wird der Rest des Mineralöles gegeben und durchgearbeitet, bis ein homogener Brei entstanden ist, dann beginnt man mit dem Rühren des Fettes und setzt es fort, bis eine feste Konsistenz erzielt ist.

Folgende Vorschriften bringt **F. C. Kirst** in **Seifens.-Ztg. 41, 422** u. **452**: 1. Konsistentes Fett mit 15% Fettsäuregehalt: 1142 Tl. Mineralöl (0,885), 225 Tl. Olein, 28,5 Tl. Kalkhydrat, 11,5 Tl. Natronlauge (40° Bé), 90 Tl. Wasser. 2. Konsistentes Fett mit 19% Fettsäuregehalt: 1130 Tl. Mineralöl (0,885), 285 Tl. Rübölfettsäure, 37,5 Tl. Kalkhydrat, 19,0 Tl. Natronlauge (40° Bé), 27,0 Tl. Wasser. 3. Konsistentes Fett mit 20,9% Fettsäuregehalt: 1130 Tl. Mineralöl (0,885), 326,5 Tl. Rübölfettsäure, 40,7 Tl. Kalkhydrat, 20,6 Tl. Natronlauge (40° Bé), 32 Tl. Wasser. 4. Konsistentes Fett mit 20% Fettsäuregehalt: 1482 Tl., 5 Mineralöl (0,885), 268 Tl. Tranfettsäure, 134 Tl. Rübölfettsäure, 50,2 Tl. Kalkhydrat, 27,1 Tl. Natronlauge (40° Bé), 50 Tl. Wasser.

Weitere Vorschriften zur Herstellung der Handelspräparate Xylithe, Kalypsol, Keystom, Grease usw. finden sich in **Seifens.-Ztg. 1911, 929.** Über das Lagerschmiermittel „Kalypsol", das aus einem säurefreien, canadischen, hochschmelzenden Pflanzenfett besteht, siehe auch **Techn. Rundsch. 1909, 70.**

Zur Herstellung halb- und ganzkonsistenter Öle und Fette auf kaltem Wege verrührt man ein Gemenge von 70 Tl. Mineralöl und 20 Tl. geschmolzenem Wollfett mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von 3 Tl. 39grädiger Natronlauge und 6 Tl. Kochsalz. Die sofort zu einer hellgelben Masse erstarrende Lösung soll zum Schmieren von Maschinen, zum Einfetten von Leder und als Schmälzöl für Textilzwecke dienen. **(D. R. P. 78 283.)**

Ein konsistentes hitzebeständiges Schmiermittel erhält man durch Mischen einer wässerigen, aus Harzöl, Mineralöl und Salmiakgeist nach Zusatz von Kalkmilch erhaltenen Emulsion mit einer wässerigen Lösung von Aluminium- oder Zinksulfat. Man entfernt den größten Teil des Wassers in einer Filterpresse und verrührt den Rückstand mit Mineralöl, evtl. nach Zusatz eines Teerfarbstoffes. Erhitzt man dieses auf kaltem Wege erhaltene Schmiermittel einige Zeit auf 90—120° bis zum Eintritt einer neuen Reaktion und entfernt das hierbei noch abgeschiedene Wasser, so resultiert ein bei 120—150° schmelzendes Präparat, das sich wie Tovotefett verhält. **(D. R. P. 323 905.)**

Zur Herstellung von konsistenten Schmiermitteln ersetzt man die gebräuchlichen Kalkseifen durch Kalkverbindungen der Säuren des Steinkohlengeneratorteers oder anderer Teersorten. Man erhält so Calciumverbindungen der Kresole, die Kohlenwasserstofföle in Emulsion zu halten vermögen und sich hierbei verdicken. Man erwärmt z. B. langsam unter ständigem Rühren 40 Tl. Generatoröl und 10 Tl. Anthracennutschgut mit 20 Tl. gelöschtem Kalk, bis die Masse bei etwa 50° beginnt sich zu verdicken und allmählich fest zu werden. Durch Abänderung der Kalkmengen und Zusatz unverseifbarer Öle kann die Konsistenz der Masse beliebig geändert werden. **(D. R. P. 326 271.)**

Eine homogene Starrschmiere erhält man nach **D. R. P. 336 578** durch plötzliche starke Abkühlung einer heißen Lösung von Rohanthracen in Teeröl. Die Abkühlung kann in der Weise erreicht werden, daß man die Schmelze in dünnem Strahle in kaltes Wasser fließen läßt.

297. Walzenfett, Seilschmiere. — Huffett.

Die Walzenfette sind Schmiermaterialien von hohem Schmelzpunkt. Sie werden auf einer Grundlage von Rohwollfett, Wollfettstearin, Stearinpech und Harz hergestellt. Zahlreiche Vorschriften zur Gewinnung solcher Fette finden sich in **Seifens.-Ztg. 1908, 1286.** Man kocht z. B. mit oder ohne späteren Zusatz von Graphit, 150 Tl. Rohwollfett, 50 Tl. Wollstearin und 10 Tl. 40grädiger Natronlauge bis zur gewünschten Konsistenz.

Zur Darstellung der Vaselin- oder Walzenbriketts, die in die Aussparungen der Lagerschalen gesteckt zur Schmierung der Zapfen in den Eisen- und Blechwalzwerken dienen, verseift man Wollfett-Harz- in Mineralölgemische und zwar billige Abfallöle, dunkle Wollfette, Abfallharze oder Brauereiauslaugpech mit Natronlauge, wenn man wasserlösliche, und mit Ätzkalk, wenn man wasserunlösliche Produkte erzeugen will. Die Massen werden dann in der Wärme in geeigneten Formen mit möglichst feinfaseriger und voluminöser Putzwolle vermischt und erstarren nach dem Erkalten in jener Ziegelform, in der man sie anwendet. Im Gegensatz zu diesen Briketts werden die Heißwalzenfette als ungeformte, schwarze klebrige Schmieren, die zuweilen etwas feinen Flockengraphit enthalten, in den Handel gebracht und bestehen aus Stearin- oder Wollfettpechen oder aus einem Gemisch beider. Für völlige Neutralisation der in den Wollfetten enthaltenen Schwefelsäure durch längeres Kochen mit Natronlauge ist zu sorgen. **(Seifens.-Ztg. 41, 1177.)**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 1308** wird ein Heißwalzenfett durch Zusammenschmelzen von 50 Tl. Stearinpech, 100 Tl. Wollfettpech, 100 Tl. rohem Wollfett, 50 Tl. Goudron und 20 Tl. amerikanischem Zylinderöl hergestellt. Zur Brikettierung der Masse füllt man sie in heißem Zustande mit 15 Gewichtsteilen Putzbaumwolle, die man in 10 cm lange Streifen geschnitten hat.

Zur Festigung und Härtung eines Schmiermittels aus 30 Tl. Wollfettsäure und 20 Tl. Öl beliebiger Herkunft setzt man dem Gemenge nach **D. R. P. 174 249** 4 Tl. Kalkpulver und 50 Tl. Anthracen zu und erhält so ein zähes, an den Zapfen festhaftendes, konsistentes Produkt. Ebenso kann man andere flüssige Fette, Teere usw. härten oder feste Fette, Harze, Seifen in ihrer Konsistenz erhöhen; es lassen sich ferner alle Anthracenkörper verwenden, die höher als Naphthalin sieden.

Über Herstellung von Schmiermitteln, die bei 180° fest bleiben und bei minus 25° noch nicht erstarren, aus 67% Kohlenwasserstoffen vom Typus C_nH_{2n+2}, 3% Ätznatron und 30% Fettsäuren der allgemeinen Formel $C_{18}H_{34}O_2$, siehe **F. P. 449 758.**

Über hochschmelzende Maschinenfette berichtet **M. Krajenski** in **Seifens.-Ztg. 1913, 266.** Man stellt beispielsweise ein Fett vom Schmelzpunkt 220° her durch Verseifung eines auf 130° erhitzten Gemenges von 45 kg Talg, 30 kg möglichst hellem Cottonstearin und der doppelten Menge Mineralöl mit 35 kg 40grädiger Natronlauge. Letztere wird in Portionen eingetragen, wobei man das jedesmalige Aufschäumen abwarten muß, ehe man mit dem weiteren Eintragen fortfährt. Nach dem letzten starken Schäumen kühlt man etwas ab und setzt immer wieder

kleine Mengen Mineralöl zu, bis schließlich die ganze Menge des letzteren (225 kg) eingetragen ist. Nach völligem Erkalten wird das in seinem Volumen bedeutend herabgeminderte Gemenge wie üblich weiter behandelt und verpackt.

Je nach dem Verwendungszweck gibt es Schmiermittel für Hanf- und Drahtseile; erstere müssen zugleich auch Konservierungsmittel für den Hanf sein, so daß er elastisch bleibt, nicht fault und von Nagetieren nicht angegriffen wird. Drahtseilschmiermittel müssen hingegen zugleich auch Rostschutzmittel sein.

Nach **C. Friedrich Otto, Seifens.-Ztg. 1911, 1121,** verschmilzt man z. B. 85 Tl. Paraffinrückstand, 10 Tl. dunkles Harz und 5 Tl. Rohwollfett; soll die Seilschmiere auf dem Hanfseil eintrocknen, so verwendet man eine Mischung von 30 Tl. rohem Leinöl, 25 Tl. Neutralwollfett, 24 Tl. gelber Schmierseife und 10 Tl. dunklem Harz. Es werden überhaupt zur Herstellung von Hanfseilschmieren die Reste aller möglichen Fette und Dicköle aufgearbeitet, während man Talg seines hohen Preises wegen seltener verwendet. Von den zahlreichen Vorschriften für Drahtseilschmieren sei folgende zitiert: 60 Tl. Rohwollfett, 40 Tl. gemahlener Graphit mit oder ohne Zusatz von säurefreiem Talg oder Leinöl (letzteres, wenn es sich um trockene Schmieren handelt), werden auf dem Feuer gemischt und nach dem Erstarren ausgefüllt.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 208** erhält man einen Drahtseilteer ohne Verwendung von Kienteer durch Verschmelzen von 40 Tl. Wollfett, 10 Tl. Brauerpechabfall, 5 Tl. Harz, 10 Tl. Steinkohlenteer und 60 Tl. Harzöl. Nach **S. 929** wird eine Kettenschmiere hergestellt aus 12,5 Tl. Graphit, 25,5 Tl. Talg, 12 Tl. Ceresin und 1 Tl. Vaselinöl.

Ausführliche Vorschriften zur Verarbeitung dünnflüssiger, von der Ölreinigung herrührender Ölabgänge auf Seil-, Ketten- oder Wagenschmiere durch Verkochen mit der Hälfte des Gewichtes Ätzkalk und zur weiteren Behandlung der gewonnenen Masse durch dreiviertelstündiges Rühren mit der drei- bis vierfachen Menge dickem Harz- oder Spindelöl finden sich in **Seifens.-Ztg. 1909, 298.** Vgl. **D. Ind.-Ztg. 1874, Nr. 37.**

In **Seifens.-Ztg. 1911, 1849, 1373** u. **1897** veröffentlicht **C. Friedrich Otto** eine Artikelserie über Huffette. Huffett soll die Pferdehufe vor dem Rissig- und Sprödewerden bewahren und soll bei Erkrankungen und Verletzungen des Hufes als Desinfektionsmittel wirken. Man kennt dementsprechend verschieden zusammengesetzte, evtl. auch gefärbte Huffette mit oder ohne antiseptischen Zusatz. Von den zahlreichen Vorschriften seien folgende zitiert: Eines der besten Huffette soll erhalten werden aus 40 Tl. Pferdefett, 20 Tl. neutralem Wollfett, 20 Tl. Rindertalg, 10 Tl. Klauenöl, 5 Tl. Terpentinöl und 5 Tl. Ceresin. Einen wesentlich billigeren Ersatz erhält man aus 20 Tl. Kienteer, 30 Tl. Neutralwollfett, 20 Tl. Pferdefett, 20 Tl. amerikanischem Spindelöl und 10 Tl. Benzin. Als desinfizierendes Mittel wird fast ausschließlich rohe Carbolsäure verwendet. Doch gewinnt man beispielsweise ein sehr gutes helles Huffett ohne Antisepticum aus 85 Tl. gelblichweißem Vaselinöl (0,870), 10 Tl. Paraffin und 5 Tl. Ceresin.

Blauschwarzes Huffett erhält man nach **Seifens.-Ztg. 1911, 681 ff.** aus einem mit $^1/_2$ kg roher Carbolsäure versetztem, geschwärztem Gemenge von 15 kg Paraffin, 15 kg amerikanischem Harz F, 20 kg Vulkanöl und 50 kg Blauöl, dem zur Entscheinung 1 kg Nitronaphthalin beigegeben wird.

Nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1918, 292** erhält man ein Huffett durch Verreiben von 10 Tl. Borsäure und 20 Tl. Baumöl mit einem verschmolzenen Gemenge von 15 Tl. Carbolsäure und 65 Tl. Rohlanolin.

Eine sehr gute Hufsalbe stellt man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 163** her durch Verrühren einer Schmelze von 4 Tl. schottischem Paraffin (48—50°), 2 Tl. Ceresin, 1 Tl. Harz mit 12 Tl. neutralem Wollfett, 30 Tl. Vaselinöl (0,885), 2 Tl. roher Carbolsäure und 3 Tl. schwedischem Holzteer. Außerdem sind auch alle guten, ungefüllten Wagenfette zugleich als Hufschmieren verwendbar.

298. Wagenfett.

Krätzer, H., Die Fabrikation der deutschen, französischen und englischen Wagenfette. Wien und Leipzig 1922.

Über die Fabrikation der Wagenfette schreibt **Mayer** in **Seifens.-Ztg. 1922, 211 ff.**

Über die Verwertung der Erdöle und Steinkohlenteeröle in der Wagenfettfabrikation siehe **Seifens.-Ztg. 1918, 988 ff.**

Wagenfette sind Achsenschmiermittel von butterartiger Konsistenz, die im allgemeinen aus Harzöl, Mineralöl und Kalk hergestellt werden. Die Harzölsäuren verbinden sich leicht mit dem Kalk; die so gebildeten Harzölkalkseifen müssen ihrer zähen bis spröden Beschaffenheit wegen in Fetten gelöst werden, um die butterartige Konsistenz zu erhalten. Die hauptsächlichsten Rohmaterialien sind: rohes Harzöl, Harzblauöl, Mineralblauöl, phenolfreie Steinkohlenteeröle und ferner Kalk und Füllstoffe, wie z. B. Schwerspat, Leichtspat, Gips, geschlämmte Kreide usw. Die Wagenfette werden entweder auf warmem Wege (gekochter Ansatz) oder auf kaltem Wege mit trockenem Kalkhydrat hergestellt.

Die Verarbeitung des Harzes zur Wagenfettfabrikation beschreibt **P. Huth in Techniker 1885, 282.** Man löscht z. B. 10 kg Kalk mit 3,2 l Wasser, fügt 12,5 kg Harzöl zu, das man in einem eisernen Kessel erhitzt hat, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln, und verrührt, bis ein gleichmäßiger, knollenfreier Teig entsteht.

Diese sog. Mutterschmiere bildet eine dunkelbraune, an der Luft oxydable, zähe Masse, die vorwiegend basisch harzölsauren Kalk enthält. Man zieht nun den oberen Teil der dicken Flüssigkeit von den abgesetzten Verunreinigungen ab und verarbeitet ihn mit 66—70% Harzöl und 10% Paraffinöl zu einer salbenartigen Masse, die nach 10—12 Stunden die Festigkeit von Schweinefett bekommt und als saure harzölsaure Kalkseife direkt als Schmiermittel verwendbar ist. In der zitierten Abhandlung ist die Apparatur und die Art des Destillationsvorganges mit der weiteren Verarbeitung eingehend beschrieben. Die ursprünglich so gewonnenen, als blaue oder belgische Patentwagenfette gehandelten Produkte wurden häufig mit 20—50% Talkum gefüllt und durch Färben z. B. mit alkalischer Curcumalösung auf das sog. gelbe Wagenfett verarbeitet. Zur Herstellung des englischen Wagenfettes kocht man das Harzöl mit Kalkhydrat 8—10 Stunden und verwendet die erhaltene schokoladefarbige Masse dazu, um die zwölffache Menge Harzöl in salbenartiges Wagenfett zu verwandeln. Vgl. **A. Ihl, Chem.-Ztg. 1885, 1554** und **Bad. Gewerbeztg. 1885, 434.**

Nach **H. Meyer, Seifens.-Ztg. 1911, 9 u. 238,** versetzt man 45 kg Blauöl mit $22^1/_2$ kg Harzstocköl und verrührt das Gemenge mit 12 kg des Ansatzes, den man durch Kochen von 2 kg Blauholzextrakt, 40 kg Kalkmilch, 90 kg blondem Harzöl und 150 g Kaliumbichromat erhält. Auf kaltem Wege erhält man ein blauschwarzes Wagenfett z. B. aus 45 Tl. Blauöl, 8 Tl. Kalkhydrat, 3 Tl. Rebenschwarz, 7 Tl. Schwerspat, 17 Tl. Harzstocköl. Sog. „grün oxydierendes" Wagenfett gewinnt man aus 50 Tl. Grünöl, 8 Tl. Kalkhydrat, 10 Tl. Schwerspat, 17 Tl. Harzstocköl. Außerdem finden sich Vorschriften zur Herstellung von Monfalconer Wagenfett, Lubrikator-, Merkantilwagenfett usw. Die Mischungen werden auf kaltem Wege hergestellt, die Farbe ist vor der Zugabe in der fünffachen Menge Blauöl zu lösen. Blauöl ist ein mit Schwefelsäure raffiniertes Mineralöl, dem man die verschiedenen Farben (Metanilgelb für Gelb, Säurebraun wasserlöslich G und R für Braun) in alkalischer Lösung hinzugefügt, so daß eine Öl-Farbstofflösungsemulsion resultiert. Um dem Wagenfett mehr Glanz zu geben, wird ihm zuweilen Harz zugesetzt, um die Ware zu verbilligen, verwendet man statt des Harzes und der Harzöle Wollfett. Man schmilzt z. B. 125 Tl. Wollfett mit 250 Tl. Mineralöl, gibt 30 Tl. Kalkhydrat hinzu und versetzt unter weiterer Erwärmung mit einer konzentrierten Pottaschelösung. Nach beendeter Verseifung gibt man bis zur Erzielung der gewünschten Konsistenz Mineralöl zu. Vgl. die Originalvorschriften von **Leuchs** in **Polyt. Notizbl. 1872, Nr. 17;** ferner die Vorschriften von **Persoz** in **D. Ind.-Ztg. 1874, 434.**

Unter Starköl versteht man Mischungen von gleichen Teilen amerikanischem Harz, leichtem Harzöl und Teeröl, denen man zur Verbesserung der Emulgierbarkeit noch geringe Mengen Wollfett hinzusetzt. Diese Starköle setzt man, um das Wagenfett zum Stocken zu bringen, in der Menge von 20—30% zu, während man von dem reinen Harzstocköl nur 10—15% braucht, um genügende Bindung der Massen herbeizuführen. **(Techn. Rundsch. 1913, 313.)**

Es empfiehlt sich im allgemeinen nach **Seifens.-Ztg. 1912, 416** nicht, den Wagenfetten bei der Herstellung Teer zuzusetzen, da die Schmierwirkung sonst stark beeinträchtigt wird. Doch kann man immerhin ganz dünne Wagenfette mit Teer oder teerartigen Produkten vermischen, um ein besseres Haften des Fettes zu erzielen. Man kocht beispielsweise 5 Tl. Harz, 15 Tl. rohes Wollfett und 30 Tl. Mineralöl mit einer dünnen, aus 2 Tl. gebranntem Kalk erhaltenen Kalkmilch, bis eine homogene Masse entsteht, die man unter Zusatz von 20 Tl. Teer und 40 Tl. Mineralöl kalt rührt.

Nach **G. Hefter,** Technologie der Fette und Öle, II. Bd., S. 773, gewinnt man Maikäferöl in Ungarn durch Auskochen von Maikäfern mit Wasser oder durch Ausschmelzen der Käfer in tönernen Töpfen über freiem Feuer und verwendet das erhaltene Produkt zur Bereitung von Wagenschmiere.

Nach **D. R. P. 110 797** wird ein Wagenfett hergestellt aus 35 Tl. Wollfett, 7—10 Tl. Kalkmilch und 60—70 Tl. einer Polysulfidlösung. Das Produkt wird dann bis zur schmalzähnlichen Konsistenz mit Mineralöl verarbeitet, wodurch man Wagenfett erhält, das nicht verharzt, geruchlos und säurefrei ist und auch bei größerer Wärmeentwicklung nicht abtropft.

Bei Herstellung von Wagen- und Maschinenfetten verwendet man zur Verseifung der in Mineralölen gelösten, verseifbaren Öle und Fette an Stelle von Ätzkalk eine Lösung von Natriumaluminat und erhält so ein Schmiermittel, das Aluminiumhydrat (für sich schon ein schmierfähiges Produkt) in feinster Verteilung enthält. **(D. R. P. 274 209.)**

299. Schmiermittel für Spezialzwecke (Stangen, Lager, Hähne, Uhren usw.).

Zur Herstellung eines Kolbenstangenfettes verschmilzt man 10 Tl. Ceresin mit 40 Tl. neutralem Wollfett, fügt 25 Tl. reines Mineralöl zu und vermischt die noch warme Masse mit 25 Tl. Graphit. **(Rupprecht, Zeitschr. f. Dampfk. u. M. 1909, 15.)**

Ein Achsenlagerfett erhält man durch Erwärmen von 50 Tl. verseifbarem, 99proz. Olein, 50 Tl. Mineralöl (Nobel II), 50 Tl. Kalkmilch von 13—15° Bé und 5 Tl. Natronlauge (40° Bé). Man kocht 2 Stunden unter $1^1/_2$—2 Atm. Druck und fügt der Masse schließlich 150 Tl. Mineralöl Nobel II zu. **(Seifens.-Ztg. 1911, 209.)**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 1871** wird ein mittelflüssiges Patentachsenöl hergestellt durch Erwärmen eines Gemenges von 35 Tl. amerikanischem Zylinderöl (0,890) mit 60 Tl. (im Sommer 70 Tl.) russischem Maschinenöl (0,906) und 5 Tl. (im Sommer 7 Tl.) Rüböl auf etwa 80°. Durch Hinzufügen von 15 Tl. säurefreiem Talg oder 30 Tl. konsistentem Maschinenfett zu obiger Mischung erhält man ein Patentachsenfett.

Ein billiges Schmiermittel für Maschinen oder Eisenbahnwagen besteht nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1888, 1136** aus 22 Tl. Olivenöl, 52 Tl. Talg, 16 Tl. Seife, 2 Tl. Krystallsoda und 8 Tl. Wasser.

In **Seifens.-Ztg. 1911, 605** wird über Drehbanköle berichtet. Ein solches Öl pflanzlichen, tierischen oder mineralischen Ursprunges muß auch bei hoher Temperatur eine hinreichend dicke Schmierschicht bilden und sehr fest an den Flächen haften; am geeignetsten sind Mineralöle, mit einem Flammpunkt über 200°, die man mit 5—10% Senföl oder rohem Rüböl mischt. Ebenso geeignet sind zum Bohren, Fräsen, Schneiden und Drehen, nicht aber zum Schneiden der Gewinde, die wasserlöslichen Öle (Bohröle). **[898.]** Für letzteren Zweck sind Mischungen von 50 Tl. leichtem Spindelöl und 50 Tl. raffiniertem Rüböl zu empfehlen. Konsistente Fette, wie auch die leicht ranzig werdenden Klauenöle, sind unverwendbar.

Nach **Seifens.-Ztg. 1912, 1216** wird ein billiges, gutes Sägegatterfett hergestellt durch Verseifen eines verschmolzenen Gemenges von 45 kg Rüböl, ebensoviel Pferdefett und der doppelten Menge russischem Vaselinöl (0,885) mit 90 kg 15grädiger Kalkmilch; wenn die Masse Fäden zieht, setzt man noch 300 kg russisches Vaselinöl, 0,900, zu. Vgl. **Seifens.-Ztg. 1911, 930.**

Eine Exzenterschmiere setzt sich nach **Seifens.-Ztg. 1912, 1043** zusammen aus 60 Tl. Talg, 20 Tl. rohem Rüböl, 40 Tl. Kammfett, 120 Tl. amerikanischem Vaselinöl (0,890), 120 Tl. 13—15grädiger Kalkmilch und 360 Tl. russischem Vaselinöl (0,905).

Dampfhahnschmieren sind entweder einfache Gemische von Fett mit Graphit oder die gleichen Gemische unter Zusatz von Kautschuk oder unter Zusatz von Seife, wobei der Graphit den Hauptbestandteil der Schmieren bildet und alle übrigen Bestandteile nur den Zweck haben. dem Graphit als Träger zu dienen (besonders geeignet Kautschuk und hochmolekulare Kohlenwasserstoffe) und sein möglichst langes Haften zu bewirken. Man erhält ein solches Präparat z. B. nach **M. Krajenski** durch Verschmelzen bzw. Verrühren von 10 kg Talg, 35 kg Neutralwollfett, 5 kg Harz und 50 kg Flockengraphit oder durch Einrühren derselben Graphitmenge in ein verschmolzenes Gemisch von 10 kg Ceresin, 50 kg Kosmoszylinderöl und 5 kg Kautschuklösung. Nach einer anderen Vorschrift erhitzt man je 10 kg des Zylinderöles, Harz und stearinsaure Tonerde bis zur Lösung der letzteren, fügt dann 30 kg rohes Wollfett hinzu, versetzt die dünne, nicht mehr schäumende Masse portionsweise mit 6 kg Kalkhydrat und verrührt die mit 50 kg Flockengraphit verkochte Masse, wenn sie eine klumpenfreie Emulsion bildet, um sie flüssiger zu machen, mit 20 Tl. Kosmoszylinderöl. **(Seifens.-Ztg. 1913, 818, vgl. 1912, 11.)**

Besser als reines Wollfett eignet sich zum Einschmieren von Schliffen und Hähnen aller Art, Luftpumpenglocken und Exsikkatoren bei Temperaturen über 50° das bedeutend zähere Gemenge von 2 Tl. weißem Wachs und 1 Tl. Wollfett. **(B. M. Margosches, Chem. Rev. 1905, 77.)**

Zur Erzeugung eines Schmier- und Dichtungsmittels für die Verbindungsstellen, insbesondere Hähne von Gefäßen, die fettauflösende Flüssigkeiten enthalten, vermischt man 3 Tl. Traubenzucker, 1 Tl. gebrannte Magnesia und etwas Flockengraphit mit $^1/_2$ Tl. Glycerin, das auch wegbleiben kann, wenn nur Dichtung und keine Schmierung beabsichtigt ist. Die Glucose erteilt dem Schmiermittel die erforderliche Viscosität, das Glycerin verhindert es am Eintrocknen und die Magnesia wirkt nicht nur als Füllmittel, sondern sie bindet auch die unter dem Einfluß der Luft sich bildende Säure. Der Graphit soll die schmirgelnde Eigenschaft der gebrannten Magnesia unschädlich machen. **(D. R. P. 278 510.)**

Über Nähmaschinen- und Fahrradöl siehe den Artikel von **C. Friedrich Otto in Seifens.-Ztg. 1912, 1341.** Man verlangt von diesen Ölen die richtige Konsistenz, sie dürfen nicht zu dünn sein, da sie sonst die Fahrradlager wassergleich durchlaufen, andererseits harzen sie leicht, wenn sie zu dick sind. Sie bestehen meistens aus reinen Mineralölen oder ihren Gemengen mit tierischen Ölen. Verfasser bringt eine Anzahl von Vorschriften zur Mischung dieser Öle und beschreibt die Reinigung der zumeist bei diesen Maschinen sehr fein ausgebildeten Schmierkanäle mit einer Mischung von gleichen Teilen Petroleum und Benzin.

Als Öl zum Gebrauch für Uhrmacher eignet sich nach **H. Hager** besonders Knochenöl, das man durch Ausscheidung des leichter erstarrenden stearinartigen Fettes darstellt; man setzt zu diesem Zweck das Knochenöl einer Temperatur von 2—3° aus und gießt das klare Öl von dem festen Fett ab. Noch bessere Resultate werden erhalten, wenn das Öl in Benzin aufgelöst und die Lösung der Kälte ausgesetzt wird. Aus der klaren, vom ausgeschiedenen festen Fett abgegossenen Flüssigkeit wird das Benzin durch Verdampfen entfernt.

Über die Zähigkeit der Uhrenöle siehe die Angaben von **P. Cuypers in D. Uhrm.-Ztg. 43, 368.**

Zur Reinigung des Baumöles als Schmiermittel für feine Räderteile schüttelt man es mit Zink- oder Bleispänen. **(D. Gewerbeztg. 1872, Nr. 19.)**

Nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1918, 152** mischt man zur Herstellung eines Schmiermittels für feine Maschinenteile, besonders für Uhren, 300 g Olivenöl, 200 g Mandelöl und 100 g Rüböl, versetzt die Mischung in einer farblosen Glasflasche mit 120 g Weingeist, schüttelt kräftig durch und setzt das Ganze dem Sonnenlichte aus. Nach etwa 3 Wochen kann man die mittlere klare Ölschicht von der unten befindlichen trüben Ölschicht und von der oberen Alkohol-

schicht mittels eines Hebers abziehen und in Flaschen füllen, die, vor dem Lichte geschützt, gut verschlossen aufbewahrt werden.

Über die Anwendung des gereinigten Mineralöles zum Einölen der Uhren und sonstiger metallischer Gerätschaften siehe **Artus, Polyt. Zentrh. 1859, 704.**

Nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 554** stellt man ein Schmiermittel zum Drahtziehen her durch Verkochen von Oberschalseife mit Wasser und Vermischen der mit Wasser verdünnten dickflüssigen Masse mit der nötigen Menge Talkum.

Als Schmiermittel für Nahrungsmittelapparate, Mineralwasserpumpen und -stopfbüchsen wurde zwecks Vermeidung der Übertragung schlechten Geschmackes Kakaoöl empfohlen. **(Dingl. Journ. 190, 171.)**

Ein Schmiermittel, daß sich beim Erwärmen stark ausdehnt, besteht nach **A. P. 1 417 047** aus Schmieröl und wasserfreiem Ammoniak, in deren Gemenge man Kohlensäuregas einleitet.

Fette, Öle, Wachse.

Fett-(Wachs-)gewinnung und -verarbeitung.

Allgemeiner Teil. — Fettquellen.

300. Literatur und Allgemeines über Fette, Öle, Wachse. — Zusammensetzung.

Deutschl. Raps-Rüböl $^1/_2$ 1914 E.: 8921; A.: 75597 dz.
Deutschl. Leinöl $^1/_2$ 1914 E.: 14481; A.: 2502 dz.
Deutschl. Bohnenöl $^1/_2$ 1914 E.: 8016; A. (m. a.): 5863 dz.
Deutschl. Sulfuröl $^1/_2$ 1914 E.: 21459; A. (m. a.): 5863 dz.
Deutschl. Baumwollsamenöl $^1/_2$ 1914 E.: 69748; A. (m. a.): 5863 dz.
Deutschl. Ricinusöl $^1/_2$ 1914 E.: 48437; A. (m. a.): 5863 dz.
Deutschl. Erdnußöl $^1/_2$ 1914 E.: 2278; A.: 103990 dz.
Deutschl. Sesamöl $^1/_2$ 1914 E.: 2181; A.: 108990 dz.
Deutschl. Baumöl $^1/_2$ 1914 E.: 15654; A.: 1008 dz.
Deutschl. Palmöl $^1/_2$ 1914 E.: 64664; A.: 361 dz.
Deutschl. Palmkernöl $^1/_2$ 1914 E.: 170; A.: 163522 dz.
Deutschl. Cocosnußöl $^1/_2$ 1914 E.: 4656; A.: 59495 dz.
Deutschl. Pflanzentalg $^1/_2$ 1914 E.: 30552; A.: 757 dz.
Deutschl. Ölsäure $^1/_2$ 1914 E.: 54248; A.: 13622 dz.
Deutschl. Andere Öle $^1/_2$ 1914 E.: 15872; A. (m. a.) 7918 dz.
Deutschl. Ölkuchenmehl $^1/_2$ 1914 E.: 3678170; A.: 1713192 dz.

Abgesehen von den großen Handbüchern der Fett- und Ölindustrie von L. Ubbelohde und Goldschmidt, Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette, Leipzig 1911, G. Hefter, Technologie der Fette und Öle, Berlin 1907 und F. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, Braunschweig 1905; gibt es noch eine große Zahl einschlägiger Werke, die zum Teil, soweit sie die Bearbeitung von Spezialgebieten enthalten, in der Einleitung zu den betreffenden Kapiteln ausgezählt sind. Hier wären noch zu nennen: Schädler, Technologie der Fette und Öle. Leipzig 1892. — Braun, K., Die Fette und Öle sowie die Seifen- und Kerzenfabrikation und die Lacke und Firnisse. Verlag Göschen, Leipzig 1907. — Thalmann, F., Die Fette und Öle, ihre Gewinnung und Eigenschaften. Wien und Leipzig 1922. — Andés, L. E., Die animalischen Fette und Öle. Wien und Leipzig 1896. — Andés, L. E., Vegetabilische Fette und Öle, ihre Darstellung, Reinigung, Verwertung usw. Wien und Leipzig 1912. — Braun, K., Die Fette und Öle. Berlin 1920. — Glikin, W., Chemie der Fette, Lipoide und Wachsarten. Leipzig 1913. — Eisenstein, S., Geheimarchiv eines Praktikers der technischen Öl-, Fettwaren-, Harz-, Teer- und chemischen Produktenbranche. — Roßmäßler, F. A., Chemie der gesamten Ölindustrie. Wien und Leipzig 1907. — Die rein analytischen Werke, z. B. von Holde, Offer u. a. seien ebenfalls erwähnt. Siehe z. B. Marcusson, J., Laboratoriumsbuch für die Industrie der Öle und Fette, Halle 1922.

Über die Fettchemie und Fettindustrie der Jahre 1914—1918 berichtet **R. Berg** in **Chem.-Ztg. 1920, 51.**

Über sein Laboratoriumsbuch für Ölfabriken berichtet **Dubovitz** in **Seifens.-Ztg. 1922, 299, 320.**

Ein Bericht über die auf dem Gebiete der Fette, Öle und Wachsarten in den Jahren 1917 und 1918 ausgeführten Arbeiten von **W. Herbig** findet sich in **Seifenfabr. 39, 505, 540 u. 603.**

Über die Fortschritte der theoretischen, analytischen und technischen Fettchemie 1920 schreibt **W. Fahrion †** in **Chem. Umschau 1921, 267, 281, 295.**

Im allgemeinen sind die Begriffe „Öl“ und „*Fett*“ nicht engumschrieben. Der Laie versteht unter „Öl“ alle bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen, schlüpfrigen oder flüchtigen Produkte; mit dem Ausdruck „Fett“ verbindet er die Vorstellung salbenartiger oder fester Körper von schmieriger Beschaffenheit. Diese teils flüssigen, teils festen Produkte zeichnen sich aus: durch ihre Unvermischbarkeit mit Wasser, ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Benzin usw., ihre Brennbarkeit, ihr geringes spezifisches Gewicht (unter dem des Wassers), die Fleckenbildung auf Papier und ihre Eigenschaft, unter gewöhnlichem Druck nur unter Zersetzung zu destillieren.

Diesen rohen, wenig scharf bestimmten Begriffen von Öl und Fett steht die auf chemischen und physikalischen Eigenschaften und Merkmalen gegründete Unterscheidung in feste und flüssige *Fette* und *Wachse* gegenüber.

Fette sind Verbindungen von Fettsäure mit Glycerin. Die Art der Säuren, ob gesättigt (Talg, Butter) oder ungesättigt (Leinöl) oder Oxysäuren (Ricinusöl), ferner gewisse Beimengungen (Cholesterin, Lecithin) bedingen die Verschiedenartigkeit der Fette.

Die *Wachse sind Äther kohlenstoffreicher ein- und zweiwertiger Alkohole* mit chemischen Fettsäuren. Als Verunreinigungen treten neben freien Fettsäuren mancherlei Stoffe wie Zellgewebsreste, organische und anorganische Salze, Farbstoffe, Schleimstoffe usw. auf.

Das Glycerin bildet als dreiwertiger Alkohol von Formel $C_3H_5\left\langle\begin{array}{l}OH\\OH\\OH\end{array}\right.$ durch Ersatz von ein, zwei oder drei Wasserstoffatomen durch Säureradikale Substitutionsprodukte, die als *Mono-*, *Di-* und *Triglyceride* bezeichnet werden, z. B. Oleinmonoglycerin (kurz Mono-olein). Die Mono und Diglyceride kamen in der Natur nicht vor und haben nur theoretisches Interesse; für die praktische Verwertung als Fette kommen sie nicht in Frage. Dagegen haben die natürlich vorkommenden Triglyceride des Tier- und Pflanzenreichs hervorragend technische Bedeutung.

Die aus den ölführenden Samen, Früchten, tierischen Fettgeweben gewonnenen Öle und Fette enthalten als Säuren hauptsächlich die gesättigte *Palmitinsäure* und *Stearinsäure* und die ungesättigte *Ölsäure*. Die aus Glycerin und dem Säurerest unter Wasseraustritt entstandenen *Ester* sind das bei Zimmertemperatur feste *Stearin* und *Palmitin*, und das bei gewöhnlicher Temperatur flüssige *Olein*. Wie oben erwähnt enthalten alle Fettstoffe neben den freien Fettsäuren 0,5—3% sog. „*Nichtfettstoffe*“ als Begleiter, die bei der Extraktion zum Teil mit in Lösung gehen und im „Rohfett“ enthalten sind. Diese Fremdstoffe sind im Fett oder Öl derart gelöst, daß sie durch Filtration nicht getrennt werden können. Bei der Verseifung und der nachfolgenden Zersetzung mit Mineralsäure scheiden sie sich als dunkle Flocken ab. Auch können sie durch längeres Lagern oder durch Erhitzen zum Niederschlag bzw. zur Koagulierung gebracht werden. Wichtig sind besonders das für vegetabilische Fette charakteristische *Phytosterin* und das in gleicher Weise die animalischen Fettstoffe auszeichnende *Cholesterin*. Das Phosphor enthaltende *Lecithin* kommt in geringen Mengen in allen Fetten und Ölen vor, z. B. im Leinöl 0,33%, Rüböl 0,11%, Maisöl 1,49%, Schweinefett 0,05%, Butterfett 0,014%.

Das zu den Fetten zu zählende *Lecithin* wird wegen seiner technischen Verwendung ausschließlich zur Erzeugung von *Nährpräparaten* im IV. Bande **[605]** abgehandelt werden.

Einige Fettkörper enthalten *Schwefel*, z. B. Rüböl, Öl aus Cruciferen, technisches Wollfett.

Der Gehalt an *freien Fettsäuren* ist allen Fetten und Wachsen gemeinsam. Bei den Fetten bleibt der Gesamtgehalt an freier Fettsäure immer in den Grenzen weniger Prozente. Ausnahmsweise erreicht er höhere Werte infolge besonderer Umstände wie Fabrikationsart und Lagerung. Die Wachse enthalten stets größere Mengen freier Fettsäuren, vgl. Carnauba- und Bienenwachs, Wollfett. Dieser Umstand ist wahrscheinlich auf eine Zersetzung der Fettsäureester zurückzuführen, da außerdem auch ungebundene Alkohole im Wachs festgestellt sind.

301. Einteilung der Fette und Öle.

Man hat die Fettkörper nach ihrer *Konsistenz* (feste und flüssige), nach dem Verwendungszweck (Speisefette, technische Fette), nach ihrer *Abstammung* (Pflanzen-, Tierfette) und nach ihrem *chemischen Verhalten* (trocknende, halbtrocknende, nicht trocknende) eingeteilt.

Am gebräuchlichsten ist die Unterscheidung in feste und flüssige Fette. Die Verschiedenheit der Konsistenz bei gewöhnlicher Temperatur veranlaßte **Benedikt-Ulzer** zu folgender Einteilung: 1. *Flüssige Fette* oder Öle (Trane), z. B. alle von Seetieren stammenden flüssigen Fette. 2. *Halbweiche Fette* (Schmalz-, Butterfett). 3. *Feste Fette* (Pflanzen-, Tierfette). 4. *Wachse* (Pflanzen-, Tierwachse). Die drei ersten Gruppen unterscheiden sich von den Wachsen durch ihren meist niedrigeren Schmelzpunkt, sowie dadurch, daß sie sich „fettig“ anfühlen, während die Wachsarten meist — zwar erst bei etwas erhöhter Temperatur — „klebrig“ sind. Sowohl die Änderung der Konsistenz durch die mittlere Jahrestemperatur wie auch der unbestimmte Begriff der „gewöhnlichen“ Temperatur lassen die genannten Unterscheidungen unzulässig erscheinen. Außerdem tritt im Sprachgebrauch (beispielsweise sind „Cocosöl“ und „Palmkernöl“ Fette) die Nichtübereinstimmung dieser Einteilung mit dem Wesen der Fette klar zutage.

Nach **Lewkowitsch** scheint die geeignetste Einstellung der Fette für praktische Zwecke durch die Größe der *Jodzahl*, das ist das Maß des Gehaltes des Fettstoffes an unge-

sättigten Säuren, gegeben zu sein. Dies Prinzip führt zu einer exakten nachprüfbaren Einteilung in feste und flüssige Fette, dadurch, daß erstere sich von den letzteren durch eine bedeutend höhere Jodzahl unterscheiden. Diese auf der Höhe der Jodzahl basierende Einteilung schließt vorgenannte ältere Klassifikation auf Grund der Konsistenz mit ein. Da die Größe der Jodzahl außerdem in naher Beziehung zur Sauerstoffabsorption, mit anderen Worten zur Trockenfähigkeit eines Öles steht, umfaßt diese Unterscheidung auch die Unterabteilung der trocknenden und nichttrocknenden Öle. Eine weitere Klassifikation beider Hauptabteilungen liefert ferner die vorhin erwähnte Tatsache, daß alle vegetabilischen Öle und Fette durch einen Gehalt an Phytosterin, einem Alkohol der aromatischen Reihe, charakterisiert sind, während im Gegensatz dazu animalische Öl- und Fettkörper Cholesterin als entsprechenden Alkohol enthalten. Die flüssigen und festen Fette wie die Wachsarten pflanzlichen und tierischen Ursprungs sind demnach durch Jodzahl und den Gehalt an bestimmten Alkoholen gekennzeichnet.

Wie oben erwähnt, kann dieses Schema weiter verzweigt werden. Einige vegetabilische Öle werden an der Luft durch reichliche Sauerstoffaufnahme dick und trocknen, in dünner Schicht ausgebreitet, zu einer geschmeidigen durchsichtigen Schicht ein (trocknende Öle wie Lein-, Mohn-, Hanföl) **[105]**. Andere zeigen diese Trockenfähigkeit nicht, werden aber an der Luft ranzig unter Zunahme des Gehaltes an freien Fettsäuren (nicht trocknende Öle wie Mandelöl, Olivenöl, Ricinusöl, Erdnußöl). Zwischen beiden Gattungen liegen einige Pflanzenöle, halbtrocknende Öle wie Rüböl, Sesamöl, Maisöl, Cottonöl.

Nach **Lewkowitsch** können auch animalische Öle ähnlich eingeteilt werden. Es gibt hier Arten, die durch ihre Sauerstoffabsorptionsfähigkeit und ihr übriges chemisches Verhalten den trocknenden Ölen an die Seite gestellt werden können (Öle der Seetiere), und solche, die schwer Sauerstoff aufnehmen und in chemischer Beziehung den nicht trocknenden Ölen ähneln (Öle der Landtiere). Die erste Klasse kann noch weiter differenziert werden in Fischöle, Leberöle und Trane. Die Fischöle sind durch ihren größeren Gehalt an festen Triglyceriden ausgezeichnet; die Leberöle durch das Vorhandensein beträchtlicher Mengen von Cholesterin und gewisser Gallenstoffe; zu den Tranen zählen alle Seetieröle, die keiner der beiden ersten Gruppen gehören.

302. Bildung der Fette, Öle, Wachse.

Die Bildung der Fette im Pflanzen- und Tierkörper ist zwar ein Thema der speziellen physiologischen Chemie; ihre Grundzüge sind jedoch für den Technologen von Wichtigkeit.

Bei der Fettbildung in Pflanze und Tier wirken Eiweißstoffe und Kohlenhydrate mit.

In der Pflanzenzelle entsteht das Fett entweder durch Umwandlung von Kohlenhydraten (Stärke, Glucose, Cellulose) oder durch Spaltung von Eiweißstoffen. Eindeutige Erklärungen der Fettbildung stehen noch aus. Pflanzenwachs kann sich durch Umwandlung von Stärke oder eines Teiles der Zellmembran, also durch Veränderung von Cellulosemolekülen, bilden.

Größeres Interesse beanspruchen die Vorgänge der tierischen Fettbildung, da man dieselbe auf dem Wege der Viehmästung praktisch verwertet. Mit voller Sicherheit ist zwar diese Tierfettbildung bis heute noch nicht klargelegt, doch ist nachgewiesen, 1. daß mit der Nahrung aufgenommenes Fett als solches, ohne Abbau und Veränderung, direkt im Tierkörper abgelagert wird; 2. daß andere Nährstoffe in mehr oder wenig starkem Maße an der Fettbildung teilnehmen.

Neben der Aufspeicherung des aus dem Futter übernommenen Nahrungsfettes findet auch eine Neubildung von Körperfett im Tierkörper statt. **Pettenkofer** sieht im Protein die Hauptquelle des Fettes — eine Annahme, die durch Fettbildung beim Faulen von Eiweiß (Leichenwachs, das ist palmitin- und stearinsaurer Kalk), bei Einwirkung von Giften (fettige Degeneration bei Phosphorvergiftung) bestärkt wird. Wenn auch diese Art der Fettbildung von **Pflüger** u. a. bestritten wird, so steht doch fest, daß Zusatz von Eiweißstoffen zum Kraftfutter den Fettansatz im Tierkörper wesentlich steigert.

Praktisch war durch die Schweinemast schon längst die Fettbildung aus Kohlenhydraten erwiesen, ehe es **Gilbert** gelang den schlagenden Beweis für die Umwandlung der Kohlenhydrate in Fett zu erbringen. Auch die Rohfaser (besonders Pentosane) spielen direkt und indirekt bei der Fettbildung mit. Reichliche Wasserzufuhr beim Füttern verschlechtert die Qualität des Fettes. Bei großer mechanischer Beanspruchung des Tieres reduziert sich der Fettansatz, während längere Ruhe den Fettverbrauch herabsetzt und die Mast begünstigt; bei kürzerer Zeit währendem Lichtentzug steigert sich ebenfalls die Menge des angesetzten Körperfettes.

Als Zusammenfassung des heutigen Standes der Frage der tierischen Fettbildung können mit großer Wahrscheinlichkeit folgende drei Tatsachen betrachtet werden (**Kaufmann**):

1. Alle Nährstoffe können im Körper zur Fettbildung beitragen.
2. Bei den Fleischfressern stammt das Fett direkt aus dem Protein und Nahrungsfett.
3. Kohlenhydrate können sich unmittelbar in Fette umwandeln, tragen aber besonders indirekt zur Fettbildung dadurch bei, daß sie die Umsetzung von gebildetem Fett und Protein einschränken und angesetztes Fett vor oxydativem Abbau schützen.

Über die eigentliche Quelle der Bildung des Tierwachses gehen die Ansichten stark auseinander. Sicher erwiesen ist nur, daß das von den Insekten genossene Fett aus den Pflanzen zur Wachsbildung nicht genügt, sondern daß entweder Proteine oder Kohlenhydrate dazu beitragen.

Bekanntlich dient das Fett im Samen als Nährstoff für Keimung und Entwicklung der jungen Pflanze; der Zweck des Fruchtfleischfettes (Palmen, Oliven) ist noch nicht aufgeklärt. Im tierischen Organismus dient es als Füllsel für Hohlräume, als Polster, Druckausgleichregler und Wärmeisolator.

303. Vorkommen der Fette, Öle und Wachse.

Die Natur, besonders das Pflanzenreich, versorgt uns in fast unerschöpflicher Weise mit den in pflanzlichen oder tierischen Körpern fertig gebildeten Fettstoffen. Sie finden sich dort in Form kleinster Tropfen in Zellen eingeschlossen sowohl im Protoplasma als auch im Zellsafte, teils über den ganzen Pflanzenkörper verteilt, teils angehäuft in gewissen Organen. Gewöhnlich erscheint das Fett im Zellinnern, weit seltener zwischen Zellwand und Protoplasma. Als Begleiter der Fette treten auf: in den Zellen Stärkekörner (bei Muscatnüssen), Aleuronkörner (Ölsaaten), Chlorophyll (Oliven), körnige Farbstoffe, Harzkörper (Baumwollsamen) und in Fett gelöste Farbstoffe (Palmöl usw.).

Jede Pflanze (selbst Schimmelpilze und die Bierhefe), und zwar jeder Teil derselben, enthält etwas Fett. Das Fettreservoir ist aber stets der Same der Pflanze. Hier ist das Fett in kleinen Kügelchen im Protoplasma eingelagert und bildet mit den Proteinkörpern eine Art Emulsion. Die durch Anrühren zerkleinerter Ölsamen mit Wasser entstehende milchige Flüssigkeit liefert den Beweis dafür, daß emulgiertes Öl in den Samenzellen enthalten war. Beim Erhitzen der zerkleinerten Samenmasse koaguliert das Eiweiß unter Zerstörung der Emulsion, gibt daher beim Auspressen das Öl leichter ab als Samen, der das Öl noch in Emulsionsform enthält.

Der Fettgehalt der Samen ist um so größer, je wärmer das Klima ihrer Wachstumsregion ist. Das kalte und gemäßigte Klima sind daher an fettführenden Früchten und Samen ärmer als die subtropische und heiße Zone. Der Ölgehalt einiger einheimischer Ölpflanzen ist bei Raps 44,5%, Mohn 43,6%, Sommerrüben 34,0%, Sonnenblumen 33,3%, Senf 29,9% Leindotter 28,9%.

Im allgemeinen bleibt das Fett in der Pflanze an seinem Bildungsort liegen und ist meist im Gewebe eingeschlossen. Seltener dringt es aus seinem Erzeugungsort zur Oberfläche des betreffenden Organs durch, z. B. bei den Samen des chinesischen Talgbaumes. Man gewinnt das ähnliche, als Karitébutter bezeichnete Fettprodukt in primitivster Weise aus den Nüssen der zwischen Nil und Senegal gedeihenden Bassia-Parkiipalme an Ort und Stelle als unreines Fett, das ein wertvolles Seifen- und Stearinfabrikationsmaterial wäre, wenn sich die Transportschwierigkeiten (auch der getrockneten Nüsse) beheben ließen. **(Seifens.-Ztg. 1908, 1360.)**

Im allgemeinen kommen für die Fettgewinnung nur die Samen in Betracht, beim Mais und aus den Getreidearten wird das Öl aus ölreichen Keimen gewonnen. In wenigen Fällen werden andere Pflanzenteile der Ölgewinnung nutzbar gemacht, so beim Olivenöl, dem Palmfett, die beide aus dem Fruchtfleische gewonnen werden. Die Fettvorkommen in gewissen Wurzeln (Rhabarber), in manchen Stämmen (Mistel), Blättern (Klee), Rinden (Roßkastanie), Zwiebeln, Sporen (Bärlapp) und Blüten (Kamille) haben nur botanisches Interesse.

Stärkemehlarme Samen enthalten mehr Fett als stärkemehlreiche. Stärkeführende ölarme Samen weisen besonders in den äußeren Schichten Fettkörper auf, weshalb ihr innerer Kern fettarmer als die Kleie ist.

Die Zahl der ölgebenden Pflanzen ist groß und wird jährlich durch neue auf den Markt gebrachte Ölsamen vermehrt. Man kennt insgesamt etwa 210 Ölpflanzen, von denen jedoch nur eine kleine Anzahl industrielle Verwendung findet.

304. Einige ausländische Fettquellen.

Allgemeine Gesichtspunkte für den Fetthandel entwickelt **Stiepel in Zeitschr. f. Öl- u. Fettind. 1921, 604 u. 636.**

Ausführliche statistische Angaben über die Ölindustrie Japans und der Mandschurei, die Aufarbeitung der Öle und ihre Verwendung, brachte **R. Ockel** auf der **Vers. d. Ver. d. Chem., Hamburg 1922.**

Über die Ölgewinnung aus Copra, das sind die 62—63½% Öl enthaltenden getrockneten Nüsse der Cocospalme und deren Kultur in den geraubten deutschen Kolonien, siehe **Seifens.-Ztg. 39, 571 u. 618.** Aus dem ursprünglichen Copraprodukt mit 64—69% Öl gewinnt man durch Pressen nach Farbe, Geruch und Fettsäuregehalt verschiedene Produkte, die als Cochin-, Ceylon- oder Copraöl gehandelt und unter diesen Namen in der Seifenindustrie geführt werden. **(Seifens.-Ztg. 39, 571 u. 618.)**

Das Palmöl, das in feinsten Tröpfchen zwischen den Zellen des Fruchtfleisches der Ölpalmfrüchte liegende Fett, muß von dem Kernöl unterschieden werden, das aus dem weichen, sperlingseigroßen, durch eine harte, schwarze Schale geschützten Samen der Ölpalme gewonnen wird.

Das bei der Reinigung des Cocosfettes für die Speisefettfabrikation abfallende Produkt, die Cocosfettsäure, ist butterartig, hellgelb bis rötlich, von stechendem Geruch mit einem Neutralfettgehalt von etwa 40%, einem Molekulargewicht der Fettsäure von rund 202 und einer Jodzahl über 9,5. Es bietet wegen seines Gehaltes an niederen Fettsäuren für die Seifenfabrikation manchen Vorteil. **(Chem. Rev. 1907, 212, O. Sachs.)**

Über das Öl von Butyrospermum Parkii, das unter dem Namen Sheabutter in den Handel kommt und hauptsächlich für die Seifen- und Kerzenfabrikation verwendet wird, siehe das Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1895.**)

Über die von den Eingeborenen bereitete Karitébutter und ihre hervorragende Eignung als Rohmaterial für die Seifen- und Stearinfabrikation, aber auch für Kunstspeisefettgewinnung siehe **A. M. Sigg, Seifens.-Ztg. 1910, 354** u. **379.**

Die Eigenschaften des der Karitébutter ähnlichen Baobabfettes aus den etwa 63% Fett enthaltenden Samen des Affenbrotbaumes sind **Seifens.-Ztg. 1905, 40** beschrieben.

Über die Baumwollsamenölindustrie der Vereinigten Staaten siehe **Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, III, 331.** Während das Baumwollsamenöl als Mittelding zwischen trocknenden und nicht trocknenden Ölen als Schmiermittel, ferner auch zum Holzanstrich oder zur Lederbehandlung wenig geeignet ist, bildet es ein wertvolles Material für die Seifenindustrie, besonders zur Herstellung von Textilseifen, dient aber auch als Sardinenöl und soll in dieser Verwendung das Olivenöl fast völlig verdrängt haben. Auch die Schmalzfabrikation Amerikas ist zum großen Teil auf die Mitverwendung des Baumwollsamenöles angewiesen. In **Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, 225** findet sich eine Tabelle, aus der die Aufarbeitung der Baumwollsamen und die Vielseitigkeit der Verwertbarkeit des Materials hervorgeht. Vgl. die Aufzählung der Produkte (Öl, Futter-, Düngemittel, Pottasche, Papierrohstoff, Verbandwatte, Kunstseide, Celluloid usw.) von **K. H. Vakil** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 64.** Nach Feststellungen von **J. B. Rather** trocknen Baumwollsamen beim Lagern aus, wobei der Gehalt an freien Fettsäuren um etwa 500% steigt, so daß dieses Ölmaterial sich dann höchstens zur Seifenfabrikation eignet. **(Zentr.-Bl. 1920, IV, 228.)**

Über die Zusammensetzung des Reisöles, ferner über das Öl des Eschensamens, das Papillionaceenöl und das als Leinölersatz, auch als Speise-, Brenn- und Medizinalöl verwendete Niggeröl siehe die Abhandlungen von **M. Tsujimoto, Cl. Grimme, W. Bach** bzw. **Utz** in **Chem. Rev. 1911, 106, 111, 112, 58, 77** und **Chem.-Ztg. 1911, 478.**

Nach einer Notiz in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, III, 434** ist eine bisher kaum verwendete Fettquelle die Cedernnuß, die neben 16,6% Eiweiß 60% Fett enthält, das dem besten Olivenöl gleichkommt. Die Samen geben auf Mehl verarbeitet ein eiweißreiches, angenehm schmeckendes Erzeugnis. In Sibirien allein würde man jährlich etwa 115 Mill. Pud Cedernnüsse ernten können.

Die chemische Zusammensetzung des Erdnußöles erörtert **A. Heiduschka** und **S. Fleser** in **Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1922, 381.** — Siehe auch [338].

Über Herkunft, Vorkommen, Eigenschaften und Bewertung des Sesamöles siehe **Mat. Grasses 5, 2723.**

Auch die technische Ausnutzung des Lorbeerbaumes, besonders des Lorbeeröles, das eine dicke, in siedendem Wasser lösliche, zur Behandlung von Hautkrankheiten geeignete Seife liefert, wäre nach **S. Fachini, Zentr.-Bl. 1920, IV, 326** zu empfehlen.

Über das aus den Samen der Owalanuß gewonnene, hervorragend zu Speisezwecken geeignete Öl berichtet **F. O. Koch** in **Seifens.-Ztg. 1909, 97.**

Über den ostafrikanischen Talerkürbis (Telfairia pedata), dessen Samen 36% Fett enthalten, das wegen eines bitteren Stoffes als Speiseöl kaum, wohl aber zur Seifen- und Kerzenfabrikation, auch für Konditorei- und medizinische Zwecke sehr in Betracht kommen dürfte, um so mehr als die Ölkuchen ein ausgezeichnetes Viehfutter bieten, siehe **F. O. Koch, Seifens.-Ztg. 1909, 257.**

Die Samen des Teestrauches, die 22,9% Öl, 8,5% Eiweiß, 9,1% Saponin, 52,4% Stärke und Kohlenhydrate neben 3,8% Rohfaser und 3,3% Mineralstoff enthalten, werden in China schon seit längerer Zeit zur Ölgewinnung aufgearbeitet. Das Öl dient zu Speisezwecken, als Heilmittel, zu Toilettemitteln und zur Herstellung von Seife und Schmieröl, es ist je nach der Art der Gewinnung dem Oliven- und Erdnußöl gleichzustellen, doch empfiehlt es sich nach dem Extraktionsverfahren zu arbeiten und die Samen nicht auszupressen, da auf diese Weise Saponin in das Öl gelangen kann. Die Preßkuchen sind jedenfalls minderwertig. **(B. Deuss, Zentralbl. f. Agrikult.-Chem. 45, 52, 552.)**

Über die Ölpflanze Ximena americana L., deren Samenkorn eine kautschukähnliche vulkanisierbare Substanz und ein alkohollösliches, zur Seifenfabrikation verwendbares Öl enthält, siehe **Mat. grasses 5, 2618.**

Über Herkunft, Zusammensetzung und Verwendung des chinesischen vegetabilischen Talges für die Starinfabrikation berichtet **G. Seifert** in **Seifens.-Ztg. 40, 418.** Die ersten Angaben von **B. Lach** finden sich in **Chem.-Ztg. 1885, 941.**

Einige japanische Pflanzenöle (Tsubaki, Sasanqua, Kaya, Inukaya, Kusu- und Inukusuöl) beschreibt **Mitsumaru Tsujimoto** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 125.**

Andere japanische Pflanzenöle, die als Speise-, Haar- oder Brennöle und zu den verschiedensten technischen Zwecken dienen können, beschreibt mit den Gewinnungsarten und Eigenschaften **F. O. Koch** in **Seifens.-Ztg. 1909, 557, 587** u. **613.** Besonders wichtig ist das Öl der Yegomapflanze (Perilla ocymoides L.), das in seinen trocknenden Eigenschaften das Leinöl übertrifft, und ferner der aus Rhusarten gewonnene, zur Kerzenfabrikation geeignete Pflanzentalg.

Über das härtbare, zur Fabrikation von Schmierseife oder Faktis verwendbare Kautschuksamenöl, das in den im 8. Lebensjahre des Kautschukbaumes regelmäßig anfallenden Samen zu 45% enthalten ist, siehe **Gummiztg. 1921, 500.**

305. Heimische Fettquellen: Kastanien-, Lein-, Sonnenblumen-, Kürbisöl.

Eine umfassende Zusammenstellung des gesamten Literatur- und Versuchsmateriales über heimische Ölquellen aus eßbaren Früchten, Früchten und Samen von Gemüse-, Frucht-, Gewürz-, Wald- und Zierpflanzen veröffentlicht **Cl. Grimme** in **Seifens.-Ztg. 1917, 897 ff** und **1918, 3 ff.**

Eine größere Zahl heimischer Fettquellen stellte ferner **Cl. Grimme** in **Seifens.-Ztg. 1918, 596 ff** und **1919, 3 ff.** zusammen.

Über den Anbau und die Art einheimischer Ölfrüchte berichtet **L. Kroeber** in **Apoth.-Ztg. 31, 31.**

Wertvolle Berichte über die Ergebnisse der Forschungen auf dem Gebiete des Sommer- und Winter-Ölpflanzenanbaues veröffentlicht **Kleeberger** in **Chem. Umsch. 1921, 65 u. 126 ff.** Beim Anbau von Ölsamen ist zu beachten, daß man Sommerölfrüchte nur dort anbauen sollte, wo die vorgeschrittene Jahreszeit den Winteranbau unmöglich macht. Setzt man nämlich den Fettertrag pro Flächeneinheit für Winterraps gleich 100, so liefert Sommerraps nur 35,2%. Dasselbe gilt für Leindotter, Senf, Mohn und Sonnenblumen. **(W. Kleeberger, Zentralbl. f. Agrikult.-Chem. 1919, 307.)**

Aus Roßkastanien, die bisher nur auf Stärke und Saponin verarbeitet wurden, vermochte **K. Löffl** nach dem Entsäuren des getrockneten und gemahlenen Materiales und folgender Bleichung mit Tonsil im Durchschnitt 7,66% eines hellgelben, geschmacklosen, als Speiseöl verwendbaren Öles zu gewinnen. Weitere Reinigungsversuche mit überhitztem Dampf wurden ebenfalls angestellt. Das Öl enthält, wie aus der Möglichkeit der fraktionierten Abdestillation der Methylester vorhandener aliphatischer Säuren hervorgeht, höher molekulare, zum Teil ungesättigte Fettsäuren, die hydrierbar sind. **(Seifens.-Ztg. 43, 897 u. 916.)** Vgl. hierzu den Abschnitt Futter- auch Lebensmittel in Bd. IV und folgende Aufsätze: Untersuchung und Verwendung der Samen von Roßkastanien. **(E. Laves, Verhandl. d. Ges. dtsch. Naturforscher u. Ärzte 1908, 660.)** Untersuchung und Verwendung der Samen von Roßkastanien. **(Apoth.-Ztg. 1903, Bd. 34.)** Untersuchung und Verwendung von Roßkastaniensamen. **(Heinzelmann, Zeitschr. f. Spiritusind. 1902, Nr. 44.)** Ausnützung unserer Kastanien. **(Deutsche Forstztg. 1901, 350.)** Roßkastanienbestandteile. **(P. Seltsien, Apoth.-Ztg. 1901, 434.)** Verwertung von Roßkastanien und Eicheln. **(Förster, Deutsche landw. Presse 1911, Nr. 96.)**

Über das Öl der Roßkastanien liegen schließlich noch folgende Angaben von **A. Heiduschka, (Würzb. Univ. Lab. Mitt.)** vor: 6200 g frische, also ungetrocknete, geschälte und gemahlene Kastanien wurden, um das die Qualität des Öles beeinträchtigende Trocknen zu vermeiden, mit Sprit ausgekocht und nach dieser Behandlung erschöpfend mit Äther extrahiert. Es resultierten in Übereinstimmung mit den Angaben von **König** etwa 200 g — 3,23% — eines dunklen, eigenartig riechenden und schmeckenden Öles mit folgenden Konstanten: Verseifungszahl 175,5, Reichert-Meisslzahl 1,01, Polenskezahl 0,42, Jodzahl 9,9, Säurezahl 11,67, Hehnersche Zahl 92,79, Schmelzpunkt des Phytosterinacetates 136. Refraktion bei 25°: 68; bei 40°: 60,7; bei 45°: 57,6. Das Öl gab keine Farbreaktionen, über die Natur der in der Menge von 2,5% vorhandenen unverseifbaren Bestandteile sind nähere Angaben nicht gemacht.

Die Gewinnung des Leinöles in Italien, besonders hinsichtlich der Gewichtsverhältnisse zwischen abgepreßtem Öl und Ölgehalt der Kuchen (Panellin), ist in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 37** beschrieben.

Ein Verfahren zum Kochen von Ölsamenmehlen oder dgl. bzw. zum Regeln ihres Feuchtigkeitsgehaltes ist in **D. R. P. 255 693**, ein Kochapparat in **D. R. P. 267 447** geschützt.

Über Hanföl und Hanfkuchen und deren Herstellung durch Walzen von frischem, feuchtem Hanfsamen, die Verwendung der Kuchen trotz ihres Gehaltes an Cholin, das nur bei jungen Pferden günstig wirkt, als Futtermittel siehe **F. Talanzef, Chem. Rev. 9, 162.**

Über Erfahrungen beim Anbau der Sonnenblume bzw. bei der Kultur des Mohnes siehe die Referate in **Zentralbl. f. Agrikult.-Chem. 1918, 254 u. 256.**

Die Sonnenblumenkultur und deren wirtschaftliche Bedeutung bespricht auch **L. Bock** in **Farbenztg. 21, 831.**

Über die Gewinnung des Sonnenblumenöls, das in ungarischen Samen in der Menge von 36 bis 53% enthalten ist, seine Bleichung durch Fullererde auf verschiedener Weise, je nachdem es für Speisezwecke oder zur Seifenfabrikation dient, und die Eignung des Sonnenblumenöles als Leinölersatz bei der Schmierseifenfabrikation siehe **J. Davidsohn, Mat. grasses 1911, 2300.**

Auch dem Anbau von Kürbis sollte mehr Beachtung geschenkt werden als bisher. Das in großer Menge erhaltbare Material läßt sich an Stelle von Kartoffeln zum Strecken des Brotmehles verwenden, da der Kürbiszusatz (bis zu 10%) dem Teig besseren Halt und Geschmack gibt als Kartoffel. Die Kerne enthalten etwa 50% Öl, das als Ersatz des besten Olivenöles dienen kann, und die Ölkuchen geben mit einem Gehalt von 36% Protein und 22% Rohfett ein hochwertiges Futtermittel. Die Kerne können auch in geschältem Zustande als Ersatz für Mandeln verwendet werden und das Fruchtfleisch liefert gutes Gemüse oder Kraut. Besonders wichtig ist die große Ausbeute, die man aus dem Lande erzielen kann, wenn man Kürbisse anpflanzt. Man erhält nach **A. Teleki** von einem Morgen Land 10 000 kg Kürbis, die 2500 kg Futter, 7300 kg Fruchtfleisch, 100 kg Samenschalen, 64 kg Ölkuchen und 36 kg Öl liefern. **(Zentralbl. f. Agrikult.-Chem. 1919, 126.)**

Die Verarbeitung von Sesamsaat schildert **E. Hack** in **Chem.-Ztg. 1922, 18.**

306. Getreidekeime, Mais, Soja u. a.

Die Maisölfabrikation und die Gewinnung der Keime beschreibt **A. E. Weis** in **Seifens.-Ztg. 46, 116** u. **138.**

Über die Gewinnung des Maisöles, vor dem Kriege nur im Nebenbetrieb und nur im Anschluß an eine Maisstärkefabrik rentabel, und über seine Verwendung als Seifenrohmaterial, Speise- und Brennöl zur Herstellung von Firnissen, Ölfarben, Faktis und Gummiersatz siehe **Seifens.-Ztg. 1911, 115.**

Die zur Ölgewinnung bestimmten Maiskeime müssen vor der Verarbeitung kühl und luftig gelagert werden, da das Gut sich sonst unter Selbsterwärmung, Braunfärbung und Wertverminderung (durch den Rückgang an Ölgehalt) zersetzt. Am besten wäre es ein Konservierungsmittel, etwa Kochsalz oder schweflige Säure, anzuwenden. **(A. Weis, Seifens.-Ztg. 1917, 415.)**

Über die Gewinnung der Fettstoffe aus dem Weizenkornkeim, der 14% Öl enthält, durch Extraktion und über die Verwendung dieses Öles zur Schmier- und Seifensiedezwecken siehe **H. Snyder, Seifenfabr. 1904, 417.**

Aus 10 Mill. t Getreide, die 1 % Keime geben, erhält man 10 000 t Öl und 90 000 t eines als Ei- und Fleischersatz verwendbaren Nährstoffes, doch empfiehlt es sich nach **J. Buchwald** und **W. Herter** die Keime nicht durch Mahlung, sondern nach einem speziellen Entkeimungsverfahren zu gewinnen, da die Ölausbeute sich im letzteren Falle günstiger stellt. Man erhält dann aus Getreidekeimen 10—12% Fett, 35% Eiweiß und 36—37% Kohlenhydrate, aus Maiskeimen 22 bis 23% Fett, 14% Eiweiß und 43% Kohlenhydrate. **(Z. f. Getreidew. 1917, 33 u. 65.)**

Die Bedeutung der Getreidekeime als Fettquelle und Volksnahrungsmittel (11—12% Wasser, je 35% Eiweiß und Stärke, 12% Fett, 5% Mineralstoffe) und des aus diesen Keimen gewonnenen Präparates Materna hebt auch **H. Boruttau** in **Umschau 20, 1034** hervor.

Auch der Hafer enthält im Korn, zwar nicht gleichmäßig verteilt, jedoch zum größten Teil im Keim, etwa 5—7% Öl, das man aus den Körnern extrahieren muß, da die Keime mechanisch nicht entfernbar sind. Der Hafer wird, um die Körner möglichst unverändert zu lassen und dadurch ihre Verwendung als Pferdefutter nicht zu verhindern, nur grob vorgeschrotet und mit Benzin in gewöhnlichen Extraktionsapparaten entölt. Die Kalkulation ergibt nach **H. Dubovitz,** daß der Gewinn aus dem Öl dem Preis des Hafers und die Gesamtspesen deckt, so daß das entölte Korn unentgeltlich zur Verfügung steht. **(Chem.-Ztg. 1918, 13.)**

Zur Gewinnung von Öl aus Hafer schält man ihn zur Entfernung der 20—30% fettarmer Hülsen, mahlt und sichtet den Hafer und extrahiert die zurückbleibenden, evtl. noch vom Mehl befreiten Keime, Schalen, Fasern und Häutchen mit einem Fettextraktionsmittel. Die Preßkuchen werden wie üblich als Futtermittel verwandt. **(D. R. P. 327 895.)**

Über das durch Extraktion von gemahlener, nicht entkeimter Gerste gewonnene Fett siehe die Angaben von **A. Stellwaag** in **Zeitschr. f. Brauw. 1886, 175.**

Eine Vorrichtung zur Entfettung von Getreidekeimen nach dem Gegenstromprinzip ist in **D. R. P. 303 846** und **322 446** beschrieben.

Über die Bedeutung des Sojabohnenanbaues besonders auf Moorböden siehe **B. Heinze, Zentralbl. f. Agrikult.-Chem. 1917, 418.**

Ausführliche Angaben über das Sojabohnenöl, seine Konstanten und die Untersuchungsresultate zahlreicher anderer Forscher bringen **C. Oettinger** und **F. Buchta** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 828.** In Südafrika produziert die Pflanze 22—23% Öl, in Mitteleuropa degeneriert sie jedoch bald, so daß nach neuesten Arbeiten, die auf Veranlassung des Reichsausschusses für Öle und Fette angestellt wurden, wenig Aussicht besteht, die Sojabohne durch Züchtung so frühreif und ertragsfähig zu gestalten, daß sie auch unter günstigsten klimatischen Verhältnissen innerhalb Deutschlands mit Erfolg angebaut werden könnte. Vgl. **Seifenfabr. 32, 126.**

Über den Anbau einiger Ölpflanzen, besonders der Ricinuspflanze, mit 40—60% Fettgehalt der Samen, ferner auch der Saflorpflanze, deren Öl für die Seifenfabrikation besonders geeignet sein dürfte, der Sonnenblume, der Sojabohne mit 16—25% Öl, der Arachis- und Sesamölpflanze berichten **E. Senft** und **O. Hinsberg** in **Seifens.-Ztg. 42, 1059** und **43, 53** u. **75.**

Die Herstellung von Ricinusöl durch Auspressen der breiig zerstoßenen, geschälten, aus Eigenzucht stammenden, in Ungarn angebauten Samen beschreibt **F. Gergely** in **Seifens.-Ztg. 1917, 194.**

Auch die Verwertung der Tomatensamen und Schalen zur Gewinnung von Öl, das sich für Speisezwecke und zur industriellen Verwendung in der Seifen-, Farben- und Firnisfabrikation eignet, wurde empfohlen. **(F. Rabak,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 419.)**

Über den Ölgehalt heimischer Cruciferen, der in den Samen des Meerkohlöles bis auf 47% steigt, siehe **C. Grimme, Chem. Rev. 19, 102.**

Über den Anbau der als Farbpflanze zwar wertlosen, doch als Ölpflanze wichtigen Carthamus tinctorius (Saflor, wilder Safran), deren Öl zur Seifen-, Firnis- und Lackfabrikation und als Brennöl verwendbar ist, ferner über den Anbau der sehr anpassungsfähigen, in Wein- oder Maisgegenden gut gedeihenden Sesampflanze siehe **R. Kuráž** bzw. **E. Senft** in **Seifens.-Ztg. 43, 100** bzw. **213.**

Nach **A. Weis** kommen die wiederholt als Rohmaterial für die Ölindustrie empfohlenen Lupinensamen als Fettquelle nicht in Frage. **(Seifens.-Ztg. 47, 481.)**

Lindenfrüchte ergaben dagegen bei der Benzolextraktion 12,7% Öl, enthaltend 22% freie Fettsäure, geschälte Lindensamen erbrachten ein hellgelbes, angenehm schmeckendes Öl in 28% Ausbeute. Ulmenfrüchte gaben 28,6%, Eschenfrüchte 21,7% grünlichen, angenehm riechenden Öles neben einem wachsartigen Fettstoff. Kiefern-, Fichten- und Lärchenfrüchte enthalten 18—32% Öl, ebenso wie auch aus den Samen der Akazien, des Spargels, Efeus und Besenginsters nicht unbeträchtliche Ölmengen resultierten. (**D. Parfüm.-Ztg. 5, 180.**)

Auch aus **Hagebutten** lassen sich durch Extraktion mit Benzol 5%, aus **Rosensamen** 10% Öl gewinnen. (**A. Meyer, Apoth.-Ztg. 30, 595.**)

Eine besondere Fettquelle, die imstande wäre, allein aus deutschen Küstengebieten jährlich etwa 60 Mill. l fettes Öl, zu produzieren, ist nach **R. H. Franc** in den Algen, Pilzen, Flechten und Silicoflagellaten der marinen Algenwiesen und der fetthaltigen Mikroorganismen der Ödländereien gelegen. Zur Ausbeutung dieser Fettquelle wird ein einfaches Extraktionsverfahren des feuchten Schlammss bzw. Seeschlickes vorgeschlagen. (**Umschau 1918, 281.**)

307. Obstkernverwertung allgemein, Traubenkernöl.

Über das Obstkernöl siehe **Seifens.-Ztg. 43, 590.**

Die Gewinnung von Speiseölen aus den verschiedenartigsten Obstkernen, Laubholzfrüchten, Nadelholzsamen, Unkraut- und Kulturpflanzensamen beschreibt **P. Schütze** in **Seife 1917, 5, Nr. 34.**

Eine Berechnung über die in Deutschland aus Obstkernen gewinnbaren Ölmengen (29 000 bis 39 000 dz) von **F. Mach** findet sich in **Bad. Landw. Wochenbl. 1916, Nr. 25.**

Von **heimischen Pflanzen** enthalten Traubenkerne 10—20, Kirschkerne 18—36, Pflaumenkerne 31—42, Lindenfrüchte 58, Bucheckern 25—45, Haselnüsse 50—60, Walnüsse 40—50, Johannisbeerkerne 16—18,5, Quittenkerne 14—15, Gurkensamen 25, Kürbis 34—38 und Sonnenblumensamen 30% Öl. Während des Krieges wurde vielfach darauf hingewiesen, daß diese recht beträchtlichen Öl- und Fettmengen nutzbar gemacht werden sollten, umsomehr als auch die unter den genannten Samen vorhandenen giftigen Kerne Verwendung finden können, da das Amygdalin beim Pressen nicht in das Öl gelangt, sondern in dem Preßkuchen zurückbleibt. Allerdings war der Erfolg dieser Bestrebungen sehr gering, da die völlige Erfassung der in kleinsten Mengen verteilten Ausgangsstoffe auf unüberwindliche Schwierigkeiten stößt. (**U. Dammer, Seifenfabr. 42, 674.**)

Jedenfalls erfordert das aus den Steinobstkernen durch heiße Pressung gewonnene Öl, wenn es für Speisezwecke verwendet werden soll, sehr weitgehende Reinigung, die nur im Großbetriebe durchführbar ist, so daß die Ölbereitung durch kalte Pressung, auch wenn sie geringere Ausbeuten liefert, für kleinere Betriebe unbedingt vorzuziehen ist. (**H. Freund, Pharm. Ztg. 61, 1, 784**; vgl. **P. Schütze. Umschau 20, 929.**)

Die Ölgewinnung aus Traubenkernen datiert aus dem Jahre 1569 als **F. Rizzo** von Maximilian I. das alleinige Recht erhielt in allen österreichischen Ländern die von ihm angeregte Ölgewinnung aus Traubenkernen zu betreiben. (**H. Moser, Seife 1, Nr. 2, 7.**)

Das Traubenkernöl wurde ferner schon 1770 in Bergamo hergestellt, aber erst gegen Ende des vergangenen Jahrhunderts beschrieb **J. v. Jobst** in **Württembg. Gew.-Bl. 1886, 44** die fabrikatorische Traubenölgewinnung durch Extraktion des getrockneten und zerkleinerten Materiales mit Schwefelkohlenstoff oder Petroläther. Damals waren die Ausbeuten und die Raffinierungsmöglichkeiten zu gering, so daß, von örtlichen Gewinnungsstätten abgesehen, eine allgemeine Verwertung der Kerne nicht möglich war.

Zur Gewinnung des in den **Kernen der Weintrauben**, je nach der Sorte und den klimatischen Verhältnissen, in der Menge von 8—20% enthaltenen Öles, sondert man die Kerne von den Trestermassen, trocknet jene, mahlt sie fein, mischt das Mehl mit 10—12% Wasser und preßt unter schwacher Erwärmung. Dieses kaltgepreßte Öl ist goldgelb, schmeckt süßlich, riecht schwach alkoholisch und dient als Speiseöl, während das aus den Rückständen nach Mischung mit 20—25% Wasser in der zweiten Pressung erhaltene Öl dunkelolivgrün gefärbt erscheint, unangenehm riecht und zur Seifenfabrikation verwendet wird, für die es mit einem Gehalt von 10% Fettsäureglyceriden (größtenteils Linolsäureglycerid) und 50% Erucasäure während des Krieges ein wertvolles Streckungsmaterial der geringen Fettvorräte war. Nach der Berechnung **Helfers** kann man in Deutschland rund 1000 t, in Österreich 2000 t und in Ungarn etwa 1800 t Öl gewinnen und überdies als Kraftfuttermittel verwendbare wertvolle Preßrückstände erzeugen. (**M. Ullerbäumer, Chem. Umschau 20, 20.**) Vgl. **ebd. 10, 219.**

Es empfiehlt sich nach **F. Raback** die Traubenkerne vor der Pressung oder Extraktion zu **enthülsen**, um so die nicht Öl gebenden Bestandteile zu entfernen und ein reinigbares Produkt zu erhalten, das Speisezwecken dienen kann. (**Chem.-Ztg. Rep. 1922, 17.**)

In den Departements Gard, L'Hérault, L'Aude und Pyrénées-Orientales werden nach **F. Marre** jährlich aus 28 Mill. Zentner Trauben mehr als 1 Mill. Zentner Kerne gewonnen, die bei einer mittleren Ausbeute von 15% etwa 150 000 Zentner rohes Öl im Werte von mehr als 11½ Mill. Francs liefern würden. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 2088.**)

308. Einzelne Obstkernöle.

Die Obstkerne werden zunächst in geeigneten Maschinen aufgebrochen, worauf man die geknackten Steinobstkerne von den Schalresten nach dem Schwimmverfahren mit Hilfe roher Magnesiumchlorid-, Calciumchlorid- oder Viehsalzlösung trennt, das Material an der Luft trocknet und in einer starken Klotzpresse auspreßt bzw. zu diesem Zweck an Ölmühlen weitergibt. Man erhält bei Anwendung einer Calcium- oder Magnesiumchloridlösung vom spez. Gewicht 1,15 aus 87 kg einer Mischung von Pflaumen- und Zwetschensteinen 11,5 kg Ölkerne, mit einem Ölgehalte von 30,96% und einem Wassergehalte von 9,92%, und im ganzen 2,25 kg Öl, dessen Geruch und Geschmack nach bitteren Mandeln sich durch Abblasen mit Wasserdampf leicht beseitigen läßt. Ob man das Öl durch Pressung oder Extraktion gewinnt, hängt von den Nebenumständen ab, jedenfalls werden die gepreßten Öle, die, wie in vorliegendem Falle ohne Reinigung brauchbar sind, für Speisezwecke den Extraktionsölen vorgezogen. **(K. Alpers, Chem.-Ztg. 40, 645, 716.)**

Die bei Pflaumen in der Menge von 4,1%, bei Kirschen von 7,7% anfallenden lufttrockenen Steine enthalten durchschnittlich an Ölkernen: Kirschen 22,93%, Pflaumen 12,55%, Pfirsiche 5,7% und Aprikosen 29,2%. Die Ölausbeuten betragen bei Pflaumen 37,39%, Kirschen 38,71%, Pfirsichen 45,45% und Aprikosen 51,43%; daneben enthalten diese Ölkerne zwischen 23 und 28% Protein, so daß die Ölpreßkuchen ein wertvolles Schweinebeifutter darstellen. Da diese Samenkerne in geeigneter Weise mittels Wasserdampfes entbittert auch in entöltem Zustande für Back- und Konditoreiwaren verwendet werden können, würden diese Fruchtkerne ein außerordentlich wertvolles Ausgangsmaterial für Zwecke der Nahrungsmittelindustrie bilden, doch gilt hier dasselbe wie für zahlreiche Ersatzstoffe, besonders auch auf dem Gebiet der Textilfaserindustrie: Die Organisation der Sammlung des Materiales zwecks zentraler Verarbeitung ist so schwierig, daß an einen wirklichen Gewinn für die Allgemeinheit nicht zu denken ist. **(K. Alpers, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1917, 433.)**

Aus 5 kg Pflaumenkernen erhält man 200 g fettes Öl durch direkte Pressung, bei der folgenden Wasserdampfdestillation 670 g Destillat mit etwa 0,13% Benzaldehyd-Cyanwasserstoff, das als Ersatz für Aq. Amygd. amar. dienen kann, und schließlich 800 g eiweißreichen Preßrückstand, der sich als Kraftfuttermittel und für kosmetische Zwecke, besonders als Ersatz für Mandelkleie, eignet. **(F. Darvas, Apoth.-Ztg. 1917, 156.)** **G. Kassner** fand hingegen rund 20% fettes, dem Mandelöl ähnliches Öl, 50—80% blausäurehaltiges Destillat und einen sogar für Speisezwecke gut verwertbaren öl- und eiweißreichen Rückstand. **(Archiv f. Pharm. 1918, 106.)**

Aprikosenkerne werden, um die Abtrennung der Mandeln von der Steinschale zu erleichtern, in gebrochenem Zustande 15 Stunden in Wasser geweicht, worauf man die Masse abtropfen läßt, sie in eine Kochsalzlösung von der Dichte 1,15 einrührt, nach einigen Minuten die schwimmenden Mandelteile von der Oberfläche abhebt, auf einem feinen Sieb mit Wasser wäscht und an der Luft trocknet. Man erhält so aus 1028 kg Kernen 25,8% (= 265 kg) Mandelmaterial, das mit einem Wassergehalt von 5,2% gemahlen bei der ersten warmen Pressung (50 kg/qcm) 27,2%, bei der zweiten Pressung (400 kg/qcm) noch 5,5% gelbes wohlriechendes Öl und daneben 68 kg Preßkuchen liefert. Da das Öl, dessen Konstanten nach einer Arbeit von **Rothéa** und **F. de Bon** in **Zentr.-Bl. 1920, II, 459** angegeben sind, rasch ranzig wird, muß man es für Genußzwecke verschneiden oder sofort verwenden.

Die bei der Herstellung von Trockenapfolsinen abfallenden feuchten Kerne geben bei Handpressung 10% eines unangenehm bitter schmeckenden Öles und einen fettreichen, als Kraftfuttermittel verwendbaren Rückstand, während sich die ganzen Kerne geröstet sehr gut als Kaffeeersatz eignen. **(P. Gordan, Zentr.-Bl. f. Bakter. II, 52, 45.)**

Aus 50 kg Johannisbeerpreßrückständen wurden 13 kg trockene Kerne gewonnen, die man zur Ölgewinnung auf der Mohnmühle quetschte und einmal warm hydraulisch preßte. Die genannte Menge gab 710 g eines rotbraunen, leicht filtrierbaren, trocknenden, scharf schmekkenden Öles, das sich auf keine Weise von diesem Geschmack befreien ließ. Da jedoch Geflügel und Kleintiere das Ölkuchenmehl gern annehmen, ist es nach **K. Alters** immerhin vorteilhafter, die Johannisbeerpreßkuchen auf Öl und Viehfutter statt auf billige Marmelade zu verarbeiten. **(Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1916, 499.)**

309. Kriegsfettquellen, Abfallfette, Soapstock, Sulfuröl.

Über die verschiedenen Fettquellen, die während des Krieges offen standen, berichtet **O. Meuss** in **Umschau 19, 965.**

Hinweise auf die Notwendigkeit Küchenabfälle wegen ihres Fettgehaltes aufzuarbeiten, nebst Angaben über die ungefähre Jahresproduktion in Städten von mittlerer Bevölkerungszahl, finden sich schon vor dem Kriege z. B. in **Seifens.-Ztg. 1909, 211.**

Nach **C. Thomae** kann man aus fett- oder wachshaltigen Pflanzenteilen die Fette und Wachse durch Erhitzen im Vakuum in reinerer Form gewinnen als durch Extraktion. Es gelang auf diese Weise die fettartigen Stoffe, zum Teil begleitet von ätherischem Öl, aus Obst-, Kartoffel-, Gurkenschalen, Hefe, Rosenblüten und den Fruchthäuten der Orange zu gewinnen. **(Journ. f. prakt. Chem. 87, 144.)**

Über die Fettabscheidung aus Abwässern und nach einem Vorschlag von **V. Scholz** auch aus den Waschwässern der einzelnen Haushaltungen (Fällung mit Calciumchloridlösung als Kalkseife) siehe **J. Barth, Techn. Rundsch. 22, 250** bzw. **Seifens.-Ztg. 43, 647**. Vgl.: **V. Scholz** in **Chem.-Ztg. 1916, 798**: Die Rückgewinnung von Fettsäuren aus gebrauchtem Seifenwasser.

Nähere Angaben und analytische Daten über 81 verschiedene Abfallfette pflanzlicher, tierischer oder gemischter Art, die Raffinationsrückstände von Art des Soapstock und der Cocosölfettsäure, die Nachproduktenfette (Goudrondestillate) und schließlich die eigentlichen Abfallfette aus minderwertigen Rohstoffen bringt **F. Knorr** in **Seifens.-Ztg. 1917, 773.**

Die Fettgewinnung aus den Abwässern nach dem Stande der Arbeiten bis zum Jahre 1908 beschreiben **Bechhold** und **Voss** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1315.**

Die Gewinnung von Fett aus Abwässern beschreibt ferner **A. Swetz** in **Zeitschr. d. V. Gas-Wasserfachm. Öst. 56, 292.**

Über Abfallfettverwertung für chemisch-technische Zwecke schreibt **P. M. Grempe** in **Chem.-techn. Ind. 1916, Nr. 9, 1.**

Bechhold beschreibt ferner in **Chem.-Ztg. 1915, 283** die Abwasserschlamm-Fettgewinnungsverfahren wie sie in Elberfeld und Barmen ausgeführt werden. Die Versuchsanlage verarbeitete täglich 4—5 cbm Schlamm und gewann das gesamte Fett, zugleich wurden die Rückstände geeigneter Verwendung zugeführt **[682]**. Im Anschluß an die Mitteilungen von **H. Bechhold** empfiehlt **E. R. Besemfelder** die Küchenfette nicht in die Kanäle gelangen zu lassen, sondern sie noch vor ihrer Verunreinigung durch Faeces, solange sie noch den vollen Glyceringehalt besitzen, aufzuarbeiten und diesen fettfreien Schlamm dann zur Gewinnung des Stickstoffes als Ammoniak bzw. Ammonsulfat nach dem Wassergasprozeß zu verarbeiten. **(Chem.-Ztg. 39, 813.)**

Bei der Fettgewinnung aus Abwässern dürfte jedenfalls für die weitere Zukunft dasselbe gelten wie für die Aufarbeitung der Fäkalien und des besonders wertvollen Urins: Nur dadurch, daß man in den Siedlungen selbst, vom größeren Haushalt an bis zu den Häuserblocks und Straßenzügen, für Sammlung der möglichst unverdünnten und noch unzersetzten Abfälle sorgt, wird es möglich sein, die großen Werte, die in ihnen liegen, nutzbar zu machen. Fettfänger für Küchenabwässerleitungen sind übrigens schon vielfach eingebaut. **(W. Schwab, Seifens.-Ztg. 1917, 255 u. 274.)** — Vgl. **Bd. IV [218].**

Soapstock sind die fetthaltigen Extraktionsprodukte von Ölkuchen mit Fettlösungsmitteln. Sie enthalten stets eine mehr oder minder große Menge von Nichtfettstoffen, die den Wert bzw. Unwert des fetthaltigen Abfallmateriales bedingen.

Die Raffination des Cottonöles, besonders der für Speiseöle verwendbaren Arten, erfolgt fast ausschließlich mit Natronlauge. Bei dieser Reinigung fällt ein Soapstock ab, der außer Verunreinigungen noch Seifen und mitgerissenes Neutralöl, in Summe etwa 40—65% Gesamtfettsäuren enthält und je nachdem evtl. unmittelbar, oder nach der Bleichung mit Chlorkalk oder Bichromat und Salzsäure auf Seife verarbeitet werden kann. Die beste Methode, um aus dem Soapstock destillierte Fettsäuren zu gewinnen, ist die Autoklavenspaltung **[345]** mit Wasser und 1% Ätznatron, folgendes Auskochen der Masse mit einer Salzlösung, Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure und Vakuumdestillation des ausgewaschenen, getrockneten und filtrierten Produktes. Man erhält so bis zu 95% der oxyfettsäurefreien Gesamtfettsäuren, die durch abermalige Destillation völlig rein gewonnen werden können. Gegenüber dieser Art der Gewinnung von Soapstockprodukten tritt jene der sauren Reinigungsprodukte des Cottonöles an Bedeutung völlig zurück, da das durch Auskochen des schwarzen Raffinationsrückstandes der Säurebehandlung erhaltene sog. Säure-Blackgrease selten mehr als 50—55% Gesamtfettsäuren enthält, deren schwierige Befreiung von der gleichen Menge Teer und 8% Schwefelsäure nur lohnend ist, wenn die Destillationsanlage sich im direkten Bereich der Cottonölfabrik befindet. **(H. Keutgen, Chem. Umschau 23, 73 u. 85.)**

Gewisse Abfallfette, deren Aufarbeitung bisweilen große Schwierigkeiten bereitet, können nach **B. Lach** in folgender Weise verarbeitet werden: Der von der Raffination des Cottonöles herrührende Rückstand Blackgrease muß wegen seines großen Gehaltes an Schwefelsäure und Wasser zuerst neutralisiert werden, wozu man sich am besten des Magnesiumcarbonates bedient. Wollfetthaltige Abfälle, die man durch Extraktion von Rückständen erhält, können wegen ihrer leichten Emulgierbarkeit nicht gespalten werden, sondern man destilliert sie am besten zweimal. Lederextraktionsfette reinigt man durch Aufkochen mit 0,1% Kaliumchlorat und etwas Schwefelsäure. Olivenölabfälle verseift man mit Kalk und zersetzt die Kalkseife durch Schwefelsäure. Nußölrückstände müssen wegen des bei der Verarbeitung fühlbar werdenden unerträglichen Geruches in separierten, mit guten Abzügen versehenen Räumen gereinigt werden. **(Seifenfabr. 35, 413 u. 438.)**

Sulfuröl ist das aus den Preßrückständen der Olivenölfabrikation durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff und darauffolgende Abdestillation des letzteren gewonnene technische Öl, das fast ausschließlich zur Herstellung von Marseillerseifen (auch Sulfurölseifen genannt) für Textilzwecke verwandt wird. **(R. Schwarz, Chem.-Ztg. 37, 752.)**

Aussehen, Eigenschaften und Verarbeitung weiterer Abfallfette, z. B. des amerikanischen Kanalfettes, gewonnen durch Destillation nach vorheriger Behandlung mit 6—10% Schwefelsäure oder des grün- bis schwarzbraunen Lederfettes bzw. des „fettigen Satzes", einer breiigen Masse von fischartigem, lederähnlichem Geruch, die viel Wasser emulgiert enthält und nach der Filtration gespalten wird, beschreibt **F. Knorr** in **Seifens.-Ztg. 43, 822 u. 889.** Siehe die folgenden Kapitel.

310. Fäkalfett.

Die Untersuchungen an dem Klärbeckenschlamm zu Frankfurt a. M., die zur Errichtung der Fettgewinnungsanlage führten, beschreibt **Bechhold** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 849.**

Über die Gewinnung von Fett aus Klärschlamm und die Beseitigung der Rückstände siehe den Bericht der Städte Elberfeld-Barmen, beziehbar vom Konsortium zur Verwertung städtischer Abwässer, München, Weinstr. 7.

Nach Feststellung von **Rubner** werden im Berliner Kanalwasser pro Kopf der Bevölkerung täglich 20 g Fett fortgespült, was bei Reduzierung dieser Zahl auf die Hälfte in Deutschland einen täglichen Verlust von 670 000 kg Fett ausmacht. Die Bestrebungen, dieses Fett aus dem Abwässerschlamm zu gewinnen, haben auch tatsächlich schon zum Erfolg geführt, und es gelingt nach Angaben des Konsortiums zur Verwertung städtischer Abwässer in Buchenhofen bei Elberfeld nach dem dort ausgearbeiteten Verfahren aus 1000 kg nassem Klärschlamm 14 kg Rohfett, 132 kg entfetteten Schlamm mit 50% Wassergehalt, 2,11 kg Stickstoff und 23 kg Schlacke zu gewinnen, so daß die für Elberfeld-Barmen in Aussicht genommene Klär- und Fettverarbeitungsanlagen bei einer jährlichen Produktion von 1277,5 t Rohfett, 12 045 t entfettetem Schlamm, 192,5 t Stickstoff und 2098,7 t Schlacke wohl rentieren dürfte. Zugleich ergibt sich der Vorteil, daß bei diesen Verfahren alle fäulnisfähigen Bestandteile der Abwässer vernichtet werden. **(R. Cohn Pharm. Ztg. 60, 424.)** Vgl. **Seifenfabr. 35, 1014** u. **1035.**

Man behandelt den Schlamm von durchschnittlich 16,7% Fettgehalt zur Abscheidung des Rohfettes in gelinder Wärme, zieht das Fett ab und verrührt es bei 60—70° mit 25grädiger Schwefelsäure, um die kolloidalen Stoffe besser auszufällen, extrahiert die Masse dann in nassem Zustande und filtriert in Filterpressen den größten Teil des anhaftenden Wassers. Da ein Waschen mit Wasser oder Neutralisieren mit Alkalien wegen des verfolgten rein technischen Zweckes nicht nötig ist, neutralisiert und bleicht man nunmehr mit Bleicherde, z. B. mit Frankonit, filtriert und erhält nach evtl. geruchsverbessernder Schlußbehandlung mit Wasserdampf oder warmer Luft ein reines, neutrales und genügend entfärbtes Rohmaterial für die Seifenfabrikation. Durch Destillation des Rohfettes kann man auch Olein und Stearin gewinnen, die wie üblich getrennt werden. **(P. M. Grempe und A. Löb, Seifens.-Ztg. 42, 846 u. 867 bzw. 907.)**

Diese von **Bechhold, Voss** und **Schmick** zu einem einfachen Verfahren ausgestaltete Methode liefert als Extraktionsrückstand ein wertvolles Düngemittel, das, mit Kohle vermischt, auch als Heizmaterial für den eigenen Betrieb dienen kann und überdies als Destillationsrückstand des dunkelbraunen Fettes, das ein bei 36—38° schmelzendes Produkt mit einem Gehalt von 50% Olein (19,4% unverseifbares) und 50% Stearin (6,1% unverseifbares) ergab, noch 20% Pech. Die Fettstoffe lassen sich als Zusatzfette zur Seifenfabrikation, für geringwertige Kerzen bzw. als Spinnöl, Schmiermittel, Walzenfett verwenden, während das Pech der Dachpappenerzeugung zugeführt wird. **(Holde, Seifens.-Ztg. 41, 1151** und **Seifenfabr. 34, 995.)**

Es sei hervorgehoben, daß man aus dem Klärschlamm stets nur Fettsäuren erhält, da die Fette durch die verschiedenartigen Vorgänge vor ihrer Abscheidung gespalten werden, so daß das Glycerin verloren geht. Es ist daher für fettverarbeitende Industrien wie Wurstfabriken, Schlächtereien, Hotels usw. die Aufstellung von Fettabscheidern zu empfehlen, aus denen man Neutralfette gewinnt. **(Holde, Zeitschr. f. angew. Chem. 29, III, 48.)**

Zur Abscheidung von Fettstoffen aus Fäkalien in Form von Fettsäuren verseift man die in den Schlämmen enthaltenen Fette, laugt die Seifen mit heißem Wasser aus, scheidet aus der filtrierten Seifenlösung die Fettsäuren ab und trennt sie von den Eiweißstoffen durch Extraktion mittels fettlösender Mittel. Die so von Lecithin und Cholesterin freien Fettsäuren können zur Kerzenfabrikation oder zur Verarbeitung auf Stearin, der rückbleibende Schlamm wegen seines Phosphorgehaltes auf Düngemittel verarbeitet werden. **(D. R. P. 159 170.)**

Ein Verfahren zur Trocknung und Geruchlosmachung der aus Abwässern abgeschiedenen Rückstände unter gleichzeitiger Gewinnung von Fett, wobei die auf Siebanlagen möglichst entwässerten Rückstände so weit getrocknet werden, bis sie mit einem Fettlösungsmittel extrahiert werden können und so direkt Fett und trockenen Kunstdünger ergeben, ist in **D. R. P. 286 664** beschrieben.

Zur Trennung der verseifbaren Fette und Öle von dem Unverseifbaren nach möglichst vollkommener Verseifung der verseifbaren Anteile der Fettgemische unterwirft man das Gemisch von Seifen und Unverseifbarem unter Normaldruck der Destillation mittels der Dämpfe indifferenter Flüssigkeiten, setzt also die Destillation an Stelle der Extraktion. Man erhält so durch Destillation von trockener wasserfreier Seifenmasse aus völlig verseiftem Fäkalfett mit überhitztem Wasserdampf im Destillat das unverseifbare Öl und im Rückstand eine Seife, die nach Zerlegung mit Säure eine von unverseifbaren Bestandteilen freie Fettsäure ergibt. Man kann statt mit Wasserdampf auch mit hocherhitzten Dämpfen von Benzin oder Tetrachlorkohlenstoff arbeiten. **(D. R. P. 293 167.)**

Zur Entfettung von Abwasserschlamm führt man die Fettsubstanz in Kalkseife über und extrahiert diese mit Halogenkohlenwasserstoffen (Tetrachlorkohlenstoff usw.), die ein bedeutendes Lösungsvermögen für jene Kalkseifen zeigen. **(D. R. P. 305 768.)**

Zur nahezu völligen Entfettung von Abwasserschlamm, der trocken z. B. 16,16% Fett enthält, mischt man ihn mit 20% Benzol, preßt die Masse in der Filterpresse bei 60° aus und erhält einen Trockenrückstand, der nur noch 1,93% Fett enthält. Ebenso wie Abwasserschlamm kann man auch andere fetthaltige Rückstände, z. B. Fischreste, entfetten. **(D. R. P. 300 218.)**

311. Textilwaschwasserfett.

Abfallfette aus Wollwäschereien, Abwässern und Ölraffinerierückständen können nur selten auf chemischem Wege gereinigt werden, und nur die Destillation führt in manchen Fällen zum Ziele. Die erhaltenen Destillate sind dann meist hell, jedoch je nach der Abstammung scharf riechend und nur unvollkommen verseifbar und daher minderwertig, da mehr als 1% Unverseifbares und 1% Wasser ihre Verwendung zur Seifenfabrikation ausschließt. **(C. Stiepel, Seifens.-Ztg. 1905, 857.)**

Unter Poudrette versteht man das aus Wasch- und Wollwalkwässern mittels Schwefelsäure ausgeschiedene schwarze, Wasser, Öl, Fettsäure, Wollabfälle und Unverseifbares erhaltene Produkt. Es wird heiß durch Preßtücher gedrückt und liefert so nach der Scheidung Wasser und Poudretteöl, ferner Rückstände, die mit Benzin extrahiert ein zweites Poudrette- oder Extraktöl liefern, das reich an Unverseifbarem ist, und ferner einen 4—5% Stickstoff enthaltenden, als Düngemittel verwendbaren Rückstand. Man kann die schwarzen Öle auch mit überhitztem Dampf destillieren und erhält so, als Preßrückstand, in der Seifenfabrikation verwendbare sog. Stearinfettsäure und als ablaufenden Teil destilliertes Extraktöl, das, sobald es nicht mehr als 20% unverseifbare Bestandteile enthält, von neuem als Spick- oder Schmelzöl dienen kann, im entgegengesetzten Falle muß man durch Oleinzusatz die Menge der unverseifbaren Bestandteile auf 15% herunterdrücken und erhält so certifiziertes Extraktöl. **(F. Kassler, Chem. Rev. 9, 279.)**

Auch die sog. Stearinfettsäure, die keineswegs aus Stearinfabriken stammt, wird aus den Poudretten der Wolltuchfabriken durch Reinigung mit Wasserdampf und 1 proz. Schwefelsäure und folgende Destillation im überhitzten Wasserdampf bei 350° gewonnen. Man erhält so hellgelbe Fettsäuren, die nach langsamer Krystallisation ausgepreßt, schwachgelbe Massen vom Erstarrungspunkt 48° als Preßrückstand ergeben, der die Stearinfettsäure darstellt. Das ablaufende Olein enthält so viel unverseifbare Bestandteile, daß es für Seifensiedezwecke unverwendbar ist. **(Seifens.-Ztg. 1901, 171.)**

Nicht zu verwechseln mit dem Olein, dem Glycerinester der Ölsäure, ist das sog. feste Olein, das ist ein Material verschiedener Herkunft, meist ein Aufarbeitungsprodukt seifenhaltiger Walk- und Waschwässer oder anderer Abfallfette. Das Produkt enthält meist nur 78—85% Fettsäuren und kann dann weder für sich allein noch als Zusatz in größeren Mengen zur Seifenfabrikation verwendet werden, um so weniger, als sein Geruch sehr störend wirkt. Nach **G. Knigge** sind die Hartoleine, wie jene Stoffe auch bezeichnet werden, dann gut verarbeitbar, wenn die 95 bis 99% verseifbarer Anteile enthalten, was natürlich vor der Verarbeitung durch die Analyse festgestellt werden muß. **(Seifenfabr. 31, 942 u. 965 bzw. 1023.)**

Über die Abscheidung und Benutzung der Fette aus den Seifenwässern der Tuch- und Wollwarenfabriken, der Seidenschälanstalten, der Türkischrotfärbereien und der in den Leimsiedereien abfallenden Kalkseifen, siehe **H. Vohl, Dingl. Journ. 185, 465**; vgl. **S. 245.**

Zur Gewinnung des Öles und Fettes aus den Abfällen von Wolle, Baumwolle, Leim, Haut **(Bd. II [367])** und anderen vegetabilischen und tierischen Stoffen löst man sie in warmer konzentrierter Schwefelsäure, hebt die Fette ab, die man durch Destillation weiter reinigt und fällt die verdünnte Lösung zur Gewinnung eines wertvollen Düngemittels mit Knochenphosphat. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1864, 206.)**

Zur Gewinnung des Walkfettes verfährt man in der Weise, daß man die abfließende Seifenwässer der Tuchfabriken mit Schwefelsäure versetzt und die abgeschiedenen, an der Oberfläche schwimmenden Fettsäuren nach dem Abpressen umschmilzt, abermals abpreßt und evtl. noch weiter reinigt. Die Preßrückstände können weiter zur Bereitung von Düngemitteln verwendet werden, ebenso wie es sich bei größerer Menge von aufgearbeiteten Wollschweißwässern lohnt, die eingedampften fettfreien Flüssigkeiten auf Pottasche zu verarbeiten. Vgl. die nähere Beschreibung in **D. R. P. 141 203 und 126 672 und [326].**

Zur Rückgewinnung von Fettstoffen aus Walkereiabwässern im stetigen Betrieb läßt man sie über auf einem Sieb liegende Natriumbisulfatstücke fließen, wodurch die Fettstoffe ausgefällt werden. **(D. R. P. 330 542.)** Nach dem Zusatzpatent werden die fetthaltigen, von den festen Bestandteilen befreiten Abwässer in einer besonderen Vorrichtung, die sie durch Schwimmerhebung selbst betätigt, mit z. B. mit Natriumbisulfat angesäuertem Wasser vereinigt, ehe man sie im ununterbrochenen Betriebe den Fettabscheidern zuführt. **(D. R. P. 331 286.)**

Zur Abscheidung des Wassers aus den von den aus seifenhaltigem Abwasser durch Zusatz von Schwefelsäure abgeschiedenen Fettsäuren friert man die breiige, etwa 70% Wasser enthaltende Masse aus, so daß beim späteren Wiederauftauen das Wasser von den körnig gewordenen Fettteilen abfließt, die dann durch Abpressen bzw. Extraktion aufgearbeitet werden. **(D. R. P. 38 465.)**

Zur Gewinnung des Wollfettes der Wollwäschereien oder des Walkfettes der Tuchwäschereien mischt man die Abwässer mit den berechneten Mengen Kalkmilch und Eisensalz mittels des Luftgebläses, und scheidet die Seife auf Filterpressen ab oder besser noch man fällt mit Kalk, extrahiert die Kalkseife mit Benzin und gewinnt so die Fette direkt bzw. neutralisiert die Abwässer und zersetzt die Seifen durch Schwefelsäure. **(F. Wallenstein, Chem. Rev. 1901, 2.)**

Nach einem von **Ed. Neumann** erprobten einfachen und billigen Verfahren werden die Walklaugen in Sammelbehältern mit Chlorcalciumlösung gefällt. Die abgeschiedenen fettsauren Kalksalze werden in Filterpressen in die Form dicker Preßkuchen gebracht, diese mit heißem Wasser angerührt und mit Salzsäure zersetzt. Die freien Fettsäuren scheiden sich oben ab unter gleich-

zeitiger Rückbildung des ursprünglich zur Fällung benutzten Chlorcalciums, das zur Abscheidung von neuen Mengen fettsauren Kalkes dient. Die sehr leicht verseifbaren freien Fettsäuren werden zur Darstellung von Seifen verwendet. **Neumann** hat auch vorgeschlagen, den fettsauren Kalk unmittelbar mit Soda in Natronseife und kohlensauren Kalk umzusetzen. Dasselbe Verfahren hatte bereits 1873 **Tardoni** empfohlen. Die Beschaffenheit des Walkfettes hängt natürlich direkt ab von der Natur der Seifen und Spinnöle, die in der betreffenden Fabrik verwendet werden. Wer mit gutem Baumöl schmälzt und mit Talgkernseife walkt, muß Walkfett mit hohem Gehalt an festen Fettsäuren zurückgewinnen. Wer Ölsäure als Einfettungsmittel und Ölsäurekernseife zum Walken benutzt, gewinnt vorwiegend Ölsäure, d. h. flüssiges Walkfett zurück. Man hat berechnet, daß in Europa etwa 5 Mill. t Seife verwalkt werden, aus welchen etwa 100000 t Kalkseife im Werte von ungefähr 18 Mill. Goldmark gewonnen werden könnten.

Ein Verfahren zur Abscheidung von in wässerigen Flüssigkeiten gelösten Kolloidstoffen, z. B. zur Klärung der Schlammwässer aus Wollkämmereien oder der Hausabwässer ist durch die Verwendung von Kohlenwasserstoffen (Erdöl, Benzin, Paraffinöl) gekennzeichnet, mit denen man die Flüssigkeiten kräftig durchmischt, um sie dann der Ruhe und Scheidung zu überlassen. Die Ausscheidungsprodukte steigen aufwärts, werden abgehoben und zur Regenerierung des Kohlenwasserstoffes erhitzt. **(D. R. P. 180 493.)**

Zur Befreiung der Tuchfabriksabwässer von Fett und Seife setzt man ihnen bzw. dem auf ihrer Oberfläche schwimmenden Schaum zu seiner Verteilung und zur Konzentration der Bestandteile auf der Oberfläche Tonerdesilicate zu und erhält so eine schwimmende Masse, die alle im Wasser enthaltenen unverseifbaren Fettstoffe sowie die Schwebestoffe enthält. **(D. R. P. 278 370.)**

In **Monatsschr. f. Text.-Ind. 1912, 112** ist das **Penschuck-Schilling**sche Fettrückgewinnungsverfahren aus Textilabwässern, im wesentlichen eine Filtermethode, näher beschrieben.

Neuerdings wird der Preß- bzw. Extraktionsrückstand der Walkwässerfette (Poudrette) außer als Rübendüngung auch zur Herstellung von Dachpappe verwendet, für die er ein gut wirksames Füllmittel darstellt. **(Seifenfabr. 1918, 76.)**

312. Margarine-, Lederleim-, Kadaver-, Schlachthof-, Maikäfer-, Fliegenfett.

Über eine besondere Art der Entfettung von Abwässern der Margarinefabriken in einer Anlage, die die Gewinnung von wöchentlich 1200 kg filtriertem und wasserfreiem Fett für die Seifenfabrikation gestattet, berichtet **Heucke** in **Mitt. d. Inst. f. Gewerbehyg. 3, 185.**

Über die Gewinnung von Fett aus den Rückständen der Lederleimfabrikation mittels warmer 5—6grädiger Schwefelsäure siehe **D. R. P. 23 779.**

Zur Gewinnung von reinem fettsauren Kalk oder Barit aus den bei der Leimfabrikation in den Siedekesseln zurückbleibenden Rückständen kocht man sie bis zur Lösung aller Haut- und Fleischteile mit Ätzkalk bzw. Ätzbarit und gewinnt beim folgenden Waschen der Masse auf Grund der verschiedenen spezifischen Gewichte, ohne daß sich unangenehmer Geruch entwickelt, die früher verloren gegebenen Knochen, Horn, Knorpel und vorhandenes Eisen und überdies das spezifisch leichtere fettsaure Erdalkali, das, vom Wasser weitergeführt, in Sieben aufgefangen wird. **(D. R. P. 226 631.)**

Die Entfettung der sonst unverwendbaren, fetthaltigen Lederabfälle, die Reinigung des gewonnenen Fettes und seine Verarbeitung zu Schmierseifen oder Schmierfetten ist in **Ledertechn. Rundsch. 6, 291** beschrieben. Vgl. **ebd. 7, 333** und **Bd. II [367].**

Über Kadaverfett als Rohstoff für die Seifenindustrie, seine Entfärbung mit Kohle und weitere Reinigung, um es von dem unangenehmen Geruch und von der dunkelbraunen Farbe zu befreien, siehe **H. Dubovitz, Seifens.-Ztg. 41, 1026.** Das raffinierte Kadaverfett liefert eine helle, nicht riechende, genügend feste und gut schäumende Seife.

Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Fettstoffen aus Abfällen gefallener Tiere sind in **D. R. P. 147 381 und 165 576** beschrieben. — Vgl. **Bd. IV [214].**

Zur Verarbeitung der aus Kanal- und Schlachthofabwässern ohne chemische Zusätze sich abscheidenden Stoffe, die etwa 10% Trockensubstanz und in ihr 3,6% Stickstoff enthalten, versetzt man sie pro Kubikmeter mit 10—20 kg Schwefelsäure oder der entsprechenden Menge Salzsäure, erwärmt auf 80—90°, schleudert den größten Teil des Wassers ab, trocknet den entwässerten Schlamm und bringt ihn in den Fettextraktionsapparat. Man erhält so ein grünliches, durch Destillation leicht reinigbares Fett, das etwa 70% freie Fettsäure, 17% Neutralfett und 11% unverseifbare Fette enthält, und einen fettfreien Rückstand, der mit einem Gehalt von 2,5—4,5% Stickstoff und 30—40% Asche entweder als Dünger oder nach Abtrennung des Staubes als Material zur Papierfabrikation dienen kann. **(D. R. P. 185 818.)** Vgl. **D. R. P. 259 966:** Waschen und Desodorieren von aus Schlachthäusern abgeschiedenem Abwasserfett.

Zur Gewinnung des Maikäferfettes werden die frischen Insekten in irdene Töpfe gefüllt, diese mit Stroh und darauf mit einem schließenden Drahtgitter bedeckt, mit ihrem Inhalt umgekehrt und auf Sammelgefäße aufgestellt, worauf man oberhalb der Töpfe ein gelindes Feuer mit Reisig oder leichtem Holz anzündet; das in den Maikäfern enthaltene Öl fließt nun klar in die Auffanggefäße und kann dann zu technischen Zwecken verwendet werden. Die Käfer enthalten 5% Öl. **(Polyt. Zentrh. 1862, 75.)**

Zu Zeiten der Fettnot wurden außer dem Maikäferfett auch das Fett der trockenen Seidenpuppen (30—40% Chrysalidenfett) für Appretur- und sonstige technische Zwecke ausgenützt. **(G. Tagliani, Färberztg. 30, 65.)**

Wie groß die Fettnot in Deutschland während des Krieges war, geht z. B. daraus hervor, daß empfohlen wurde, die Larve der Schmeißfliege, die etwa 4,5% Fett enthält, künstlich auf verfaulendem Fleisch und Fischabfällen zu züchten und das so gewonnene Fett für die Seifenfabrikation, die stickstoffreichen Reste jedoch als Dünger oder Viehfutter zu verwenden. **(C. S. Engel, Münch. med. Wochenschr. 63, 1115.)**

Nach diesem eigenartigen Verfahren erzeugt man Fett aus Roh- und Abfallstoffen in der Weise, daß man völlig unverwendbare Abfallprodukte wie giftige Pilze, verdorbenes Fleisch, Senkgrubeninhalt oder unverwendbare Stoffe pflanzlicher Art, wie verdorbenes Heu, mit spezifischen Kleintierarten besiedelt (Milben, Fliegen, besonders Schmeißfliegen, Larven, Raupen, Spinnen und Würmern), die jene Nahrungsstoffe aufnehmen und zu Fett verarbeiten, das man aus den getöteten Tieren auf irgendeine Weise gewinnt. **(D. R. P. 302 692.)** Vgl. **C. S. Engel, Münch. med. Wochenschr. 63, 1115.**

Diese eigenartige Methode der Fetterzeugung könnte große volkswirtschaftliche Bedeutung erlangen, wenn man die Zahlen berücksichtigt, die bei dem Gang des Prozesses in Betracht kommen. Die Nachkommenschaft von 14 Fliegenweibchen liefert nach 4 Monaten soviel Maden, daß durch diese in wenigen Tagen die tägliche Fäkalienmenge von 70 Mill. Menschen verzehrt wird, und die Nachkommenschaft von $365 \cdot 14 = 5110$ Weibchen würde dementsprechend den gesamten jährlichen Fäkalienanfall bewältigen und pro Woche rund 23 t Fett und etwa 77 000 t Eiweiß in ihren Leibern aufspeichern. Über die anzulegenden Madenzuchtanstalten und den Gang der Züchtung berichtet **P. Lindner in Zeitschr. f. techn. Biolog. 7, 213.**

313. Hefewachstumfett (Benzolbakterienfettsäuren).

Über fettbildende Mikroben siehe **Tagesztg. f. Brauer. 14, 283.**

Über die Fettgewinnung mit Hilfe von Mikroben bzw. Bakterien als Rohstoffproduzenten siehe **P. Lindner, D. Parfüm.-Ztg. 2, 171** bzw. **Chem.-techn. Ind. 1916, Nr. 5/6, 1.**

Die Bierhefe ist im Gegensatz zur Ansicht **Bokornys** nach Angaben von **P. Lindner** und **T. Unger** einer der geeignetsten Pilze für die Bildung von Fett. Es dürfte in nicht zu weiter Zukunft trotz der ursprünglichen Mißerfolge möglich werden Bierhefe fettreich zu machen und so ein der Milch völlig gleichwertiges, Eiweiß und Fett enthaltendes Nährmittel zu schaffen. **(Zeitschr. f. techn. Biolog. 1919, 68.)** .

Zur Gewinnung von Fett auf biologischem Wege züchtet man auf gelüfteter und neutralisierter Sulfitcelluloseablauge Endomyces vernalis, wobei dem Nährboden zweckmäßig stickstoffhaltige Substanzen, wie z. B. Rübensaft, zugesetzt werden. **(D. R. P. 305 091.)**

Zur Gewinnung von Fett durch Züchtung von Schimmelpilzen in einer Kohlenhydrate und mineralische Nährstoffe enthaltenden Flüssigkeit bringt man die luftliebenden Hefen, z. B. Oidium sachsia oder Endomycesarten auf großen Oberflächen der Melasse oder Bierwürze zur Vermehrung, setzt die Pilze nach Beendigung der Vegetationsperiode bei reichlicher Luftzufuhr und verminderter Feuchtigkeit einer Hungerkur aus und entzieht der Masse schließlich nach beendeter Fettbildung das Fett durch Auspressen oder durch Extraktion. **(D. R. P. 306 365.)**

Zur Anreicherung an Fett in sonst nicht hautbildenden Hefen hält man die Hefe mit Hilfe eines Diaphragmas künstlich an der Oberfläche der Nährlösung, um die Zuckerlösung hefefrei zu halten, und reichert diese mit Sauerstoff als Gas oder im Entstehungszustande an. Die Hefe wächst dann als Decke, deren unterer Teil durch die künstliche Lüftung genügenden Sauerstoff zur Fettbildung erhält. **(D. R. P. 307 789.)**

Zur Gewinnung des Fettes aus Hefemasse unterwirft man diese, um die in den Zellen eingeschlossenen Fettkügelchen freizulegen, vor der Extraktion mit einem Fettlösungsmittel der Selbstverdauung. **(D. R. P. 309 266.)**

Zur Erzeugung von Fett aus kohlenhydrathaltigen Rohstoffen impft man die Rüben, Kartoffel, Äpfel u. dgl. in zerkleinerter Form nach Zusatz von Ammonsalz, Harnstoff oder Zucker mit Pilzen der Gruppen Sachsia, Oidium, Endomyces und Hefen (Brennerei- und Mineralhefe) und erhält beim Wachsenlassen unter Luftzutritt ein dem Olivenöl ähnliches wohlschmeckendes Fett. **(D. R. P. 310 616.)**

Zur Gewinnung von Fett impft man gelüftete und neutralisierte Sulfitablauge nach **Norw. P. 33 470** mit Endomyces vernalis.

Zur Gewinnung fettreicher Pilzzellen jeder Art hält man die Aussaatzellen und ihre Nachkommen während der Kultur in zuckerreichen aber stickstoffarmen Nährlösungen in einem genügenden (z. B. 20 g Pilze im Liter Wasser) Abstand und vermeidet größere örtliche Zellanhäufungen, da die jungen Sproßkolonien in freier Entwicklung am meisten Fett ansetzen, während die nicht mehr sprossenden fettarm bleiben. Die Pilz-Nährlösung kann auch in Form eine Benetzungsschicht von luftumspülten Oberflächen dargeboten werden. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Luft kann man so auch beim Ersatz des Zuckers durch Sulfitablauge oder Molken aus einer Futterhefe mit 5% Fettgehalt Zellen mit 40—50% Fett gewinnen. **(D. R. P. 320 560.)**

Zur Anreicherung von Fett in Mikroben aller Art breitet man diese in dünner Schicht aus und überströmt sie mit der alkoholhaltigen Luft von Gärungsbetrieben zweckmäßig im Kreislauf. **(D. R. P. 332 411.)**

P. Lindner erzielte aus 1 cbm Sulfitablauge, 16 kg Dextrose (als Nährstoff) und 10,08 kg der getrockneten Reinkulturen von Endomyces vernalis, dem Pilz, der in dem Milchfluß der Birke und des Ahorns vorkommt, 4,51 kg Fett auf einer Schalenfläche von 56,67 qm. Diese Eigenschaft des Pilzes, zu verfetten, wurde auch auf den mannitreichen Meerestangextrakten ausgenutzt, um auf diese Weise künstlich Fett zu erzeugen. Weitere Möglichkeiten, die Mikrobenverfettung technisch auszubeuten, erörterte der Verfasser auf der **Hundertjahrf. d. Naturforsch. u. Ärzte, Leipzig 1922.**

Über Benzolbakterien, die zu ihrem Leben als alleinige Kohlenstoffquelle unter Spaltung des Benzolkernes Phenol, Phloroglucin, Brenzcatechin und Benzol (Toluol, Xylol) verwenden können, wobei Kohlensäure, aus Benzol auch Fettsäuren gebildet werden, siehe **R. Wagner, Zeitschr. f. Gärungsphysiol. 4, 289.** Diese Benzolbakterien, die je nach ihrer Art in gebräuchlichen Nährlösungen, aber auch in Benzin, Erdöl oder Phenol wachsen, sind imstande, die aus dem Organismus stammenden und durch die Technik in den Boden gelangten Benzolverbindungen wieder in den Kreislauf der Stoffe zurückzuführen.

314. Synthetische Fette und Fettsäuren.

In **Zeitschr. f. angew. Chem. 1922, 21** schreibt **E. Eichwald** über die Synthese der Fette. Die synthetische Herstellung von Fetten (Triglyceriden) aus Fettsäuren und Glycerin ist möglich; praktisch aber zunächst ohne Bedeutung. Das Ausgangsmaterial der Fettsynthese bilden die in den Mineralölen enthaltenen Kohlenwasserstoffe, deren Umwandlung in Fettsäure durch eine prinzipiell einfache Oxydation der Methyl-(CH_3-)gruppe zur Carboxylgruppe (COOH bewerkstelligt wird, ferner die freien Fettsäuren und ihre Anhydride, die man esterifiziert und schließlich sind hierher einige fettähnliche Stoffe zu zählen, die man durch Weiterbehandlung, besonders Polymerisation aromatischer Körper gewinnt.

Über die Herstellung synthetischer Neutralfette aus den Anhydriden höherer Fettsäuren siehe **D. Holde, Biochem. Zeitschr. 1920, 317.**

Um Fettsäuren in Glyceride überzuführen, behandelt man die freie Fettsäuren enthaltenden Fette oder Öle bei 200—250° im Vakuum mit im überhitzten Dampfstrom, evtl. bei Gegenwart von Katalysatoren, mitgeführten Glycerindämpfen. **(E. P. 163 352/19.)**

Das Veresterungsverfahren der Fettsäuren kann zwecks Fetthärtung anstatt mit Glycerin nach **Norw. P. 29 062** auch mit Glykol in der Wärme ausgeführt werden. In Anlehnung an das Glycerinveresterungsverfahren kann man nach **Norw. P. 32 042** auch hier Wasserstoffanlagerungskatalysatoren zusetzen. Vgl. auch die Verfahren der Fetthärtung **[344 ff]**.

Über die Möglichkeit der Gewinnung synthetischer Fette aus Kohle bzw. aus den Kohlenwasserstoffen des Erd- und Teeröles siehe **W. Fahrion, Chem. Rev. (Umschau) 1919, 125, 149 u. 161.**

Zu der während des Krieges ausgebauten Methode der Gewinnung von Fetten und Fettsäuren aus Erdöl kann man folgende Wege beschreiten: Einführung von Halogen in Paraffine **(E. P. 5125/1912, A. P. 1 012 149** und **1 146 142)**, ferner die **Grignard**sche Reaktion **(D. R. P. 151 880),** weiter die Benützung von Naphthenen als Ausgangsmaterial nach **Markownikow** und **E. Pyhalla (Petroleum 1914, 1376 u. 1506)** und schließlich den aussichtsreichsten Weg der direkten Oxydation von Paraffinen und Olefinen zu Säuren **(F. P. 446 009, E. P. 109 386/1917, Schweiz. P. 75 653/1917, A. P. 1 158 205, 1 110 259.)**

Schon in einem älteren Verfahren **(D. R. P. 82 705)** wurde der Versuch gemacht Erdöl und ähnliche Kohlenwasserstoffe durch Erhitzen in Gegenwart von alkalisch reagierenden Stoffen im Luft- oder Sauerstoffstrom in Fettsäuren überzuführen. Es sollte so oder dadurch, daß man die Kohlenwasserstoffe mit 20% Ätzalkali in Gegenwart von Sauerstoffträgern, wie Kupfersalzen und mit Bimsstein oder Infusorienerde oder Kochsalz oder auch mit Chlorkalk erhitzte gelingen, Seifen bzw. Fettsäuren darzustellen, die durch Destillation unter Druckverminderung abgetrennt wurden. Nach den Angaben in der Schrift wurden ölsäureähnliche bzw. flüchtige Fettsäuren erhalten, die für sich Seifen, mit Alkoholen verestert wohlriechende Äther und sulfiert türkischölrotartige Stoffe gaben. **[467.]**

Das **Zelinsky**sche Verfahren der Gewinnung von Fettsäuren aus Rohnaphtha **(D. R. P. 151 880)** hat die **Grignard**sche Synthese zur Grundlage. Man geht von chlorierten Erdölfraktionen aus, löst das Gemisch in Äther (völlig wasserfrei!), setzt met. Magnesium und als Katalysator Jod, Aluminiumchlorid oder dgl. zu, leitet unter Abkühlung trockene Kohlensäure ein und zersetzt die so erhaltene magnesium-organische Verbindung mit Wasser. **Zelinsky** erhielt so in etwa 60% Ausbeute aus den verschiedenen Fraktionen des Erdöles (Benzin, Naphtha), auch aus reinem Pentan, Hexan usf. die entsprechenden Carbonsäuren.

Nach **A. P. 1 418 868** gewinnt man Fettsäuren und Ketone aus dem Säureextrakt gekrackter Erdölolefine nach dessen Verdünnung mit Salpetersäure.

Zur Herstellung von Fettsäuren aus Kohlenwasserstoffen erhitzt man diese bei Gegenwart von Alkali, evtl. auch von Katalysatoren, mit Wasser unter Druck auf höhere Temperatur und behandelt sie gleichzeitig mit Sauerstoff oder Oxydationsmitteln. **(D. R. P. 350 621.)**

Zur Darstellung von Fettsäuren, Aldehyden und Ketonen entzieht man Erdölkohlenwasserstoffen und Teerölen mit flüssiger schwefliger Säure, die in ihr löslichen Anteile des Ausgangsmaterials und oxydiert die Produkte dann mit Ozon. **(D. R. P. 339 562.)**

Über Herstellung von Fettsäuren und Aldehyden durch Spaltung von Ozoniden der aliphatischen, eine höhere Jodzahl besitzenden Kohlenwasserstoffölen, besonders des Erdöles, aber auch der Teerprodukte von Braunkohle, Schiefer, Torf und bituminösem Asphalt durch Behandlung der Ozonide mit Säuren, Laugen und Wasserdampf siehe **D. R. P. 324 663.** Nach dem Zusatzpatent bewirkt man die Spaltung der Ozonide des Gas-, Erd- oder Schieferöles durch Oxydationsmittel oder behandelt die Ozonide zuerst mit Wasserdampf und Alkalien und oxydiert dann die so erhaltenen Produkte. **(D. R. P. 332 594.)**

Nach **D. R. P. 358 402** erhält man Fettsäuren durch Behandlung von Erdwachs unter Druck bei Gegenwart von Wasser in der Hitze mit Sauerstoff.

Zur Herstellung von Fettsäuren behandelt man Montanwachs evtl. bei Gegenwart von Verdünnungsmitteln mit Ozon. **(D. R. P. 346 362.)**

Zur Herstellung von Kerzen, Salben, Schmiermitteln verwendet man als Ersatzmittel für die natürlichen Fette und Öle und Fettsäuren oder mit ihnen zusammen die auch als Wachsersatz dienenden Acidylderivate aromatischer Basen, z. B. des Anilins, seiner Alkylderivate, Homologen, des Napthylamins usw. Diese Stoffe erhöhen den Schmelzpunkt von Fetten, Fettsäuren und auch Mineralfetten und erteilen ihnen größere Aufnahmefähigkeit für Wasser. **(D. R. P. 186 917.)**

Künstliche Öle, die sich zur Imprägnierung oder zur Weichhaltung von Filmen eignen, erhält man nach **D. R. P. 349 088** aus Benzylalkohol und 50—60grädiger Schwefelsäure bei so niedriger Temperatur und so kurzer Dauer, daß keine Harzbildung eintritt.

Zur Herstellung von Speise- und technischen Ölen polymerisiert man Fettsäurealkylester, z. B. Leinölfettsäureäthylester, durch Erhitzen auf 300° oder Tranfettsäureäthylester durch mehrstündige Luft- oder Sauerstoffbehandlung bei 80—90° im Ultralicht, bis die gewünschte Konsistenz erreicht ist. Man kann auch umgekehrt die für sich oder mit Sauerstoff oder Uviollicht verdickten Öle in die Alkylester überführen. **(D. R. P. 317 717.)**

Zur Herstellung fett- und wachsartiger Verbindungen verestert man Adipinsäure oder ihre Derivate oder Homologe mit dihydrooxylierten Kohlenwasserstoffen oder ihren Derivaten, z. B. mit Äthylenglykol in Pinakolinlösung. Je nach dem Ausgangsmaterial erhält man so talg-, wachs- oder butterartige Fettersatzstoffe. **(D. R. P. 318 222.)**

Zur Herstellung von Fettsäureersatz für Seifen, Schmierstoffe, Firnisse usw. hydriert man Phenylnaphthylmethan-o-carbonsäure zu stereoisomeren Perhydroderivaten, die sich in allen Eigenschaften wie höhere Fettsäuren verhalten. **(D. R. P. 336 212.)**

315. Physikalische Eigenschaften der Fette und Öle.

Aussehen und Eigenschaften der natürlich vorkommenden Öle, Fette und Wachsarten sind infolge der wechselnden Zusammensetzung und Mischung der Glyceride sowie durch die beigemengten Nichtfette stark verschieden.

Reine Glyceride sind farblos; natürliche Fette haben schwankende Färbungen von Weiß bis Dunkelrot, Hellgelb bis Dunkelbraun und Dunkelgrün. Die Mehrzahl der Fette ist gelblich; farblos sind Cocosfett und Schweinefett; rot das Palmöl (besonders von Astrocaryum vulgare) und rohes Cottonöl; braun rohes Wollfett, Knochenfett. Olivenöl ist grüngelb; schwefelhaltige Öle variieren in der Farbe von grün bis grünbraun.

Einige Öle zeigen Fluorescenz; eigenartig ist die bläuliche Fluorescenz gewisser technischer Erdnußöle, die Grünfluorescenz frischraffinierten Rüböles und mancher roher Leinöle. Im Handel sind helle Öle beliebter, da die helle Farbe auf sorgfältigere Behandlung und Reinigung des Öles schließen läßt.

Die reinen höheren Fettsäureglyceride sind geruchlos; die der niederen haben ausgesprochenen Geruch, der auf die stets vorhandenen freien Fettsäuren und sonstige Verunreinigungen zurückzuführen ist. Manche Pflanzenfette riechen in frischem Zustand recht angenehm: so hat Palmöl den lieblichen Geruch der Veilchenwurzel, Muskatöl den charakteristischen Muskatnußgeruch, Kakaobutter das Aroma von Schokolade usf. Unangenehmen Geruch haben nur wenige pflanzliche Öle und Fette, z. B. Senföl, Palmkernöl, die ihren Mißduft aber mehr der Fabrikationsweise als ihrer natürlichen Beschaffenheit verdanken.

Die Wachsarten riechen durchwegs angenehm; Bienenwachs nach Honig.

Bei den animalischen Fetten und Ölen hängt der angenehme oder unangenehme Geruch wesentlich von der Gewinnungsweise und besonders von der Qualität des Rohmaterials ab. Appetitlich angenehm riechend sind frische Naturbutter, Schweinefett, Gänsefett usw. Ursprünglich widerlich riechen nur die Trane, während das unangenehme Aroma von Knochenfett, Klauen- und Hufölen auf Ranzigwerden oder unrationelle Gewinnung zurückzuführen ist. Bei längerem Lagern nehmen alle Fette und Öle einen ranzigen Geschmack an, dessen Ursache meist die Spaltung des Fettes in freie Säure und Glycerin ist, weshalb angenehmer Geruch als Kriterium der Güte gilt.

Der spezifische Geschmack der Öle und Fette wird ebenso wie der Geruch durch Beimengungen bedingt. Rein sind die Glyceride geschmacklos. Sehr angenehm schmecken die in der

Küche benutzten Öle wie Oliven-, Sesam-, Erdnuß- und Cottonöl. Die Fischöle schmecken durchwegs unangenehm. Lebertran ist ein von unserer Jugend wenig begehrter Trank; Knochen- und Huföle schmecken auch in reinstem Zustande ranzig und widerwärtig. Von den animalischen festen Fetten sind beliebt die Kuhbutter, Schweine- und Geflügelfett, während die industriellen Knochenfette, Wollfette usw. direkt anwidern.

Krotonöl und bis zu einem gewissen Grade Ricinusöl können giftige Wirkung haben.

Das spezifische Gewicht der Öle, Fette und Wachsarten liegt unter dem des Wassers; es schwankt für Öle von 0,91—0,94, für Fette und Wachse von 0,92—0,94. Das leichteste Öl ist Spermacetöl mit 0,876—0,884; ferner sind Ausnahmen Paradiesnußöl (0,895), californisches Nußöl (0,907), Crotonöl (0,944) und Ricinusöl (0,966). Das leichteste Fett ist Pineytalg (0,91), das schwerste Carnaubawachs (0,99). Kleine Änderungen im spezifischen Gewicht können beim Lagern eintreten, und zwar Zunahme der Dichte durch Oxydation der Glyceride der ungesättigten Fettsäuren oder Abnahme durch Spaltung in freie Fettsäuren mit spezifisch kleinerem Gewicht als die betreffenden Öle. Die Unterschiede in den spezifischen Gewichten sind jedoch in allen Fällen gering, so daß die auf Grund der Öldichten konstruierten Ölwagen und Aräometer wenig Wert haben. Schwankungen in der Dichte sind selbst bei Ölen und Fetten derselben Herkunft nicht selten und die Reinheit eines Produktes kann daher nicht durch Dichtebestimmung ermittelt werden.

Der Flüssigkeitsgrad der Öle (Viscosität) ist höher als der von Wasser und verändert sich mit der Temperatur. Bei Tagestemperatur ist Hanföl das dünnflüssigste, Ricinusöl das dickflüssigste Öl.

Die Härte (Konsistenz) des Fettes ist von geringerer Wichtigkeit, obwohl allgemein härtere Fette meist höherliegenden Schmelzpunkt haben. Ein funktioneller Zusammenhang zwischen Härte und Schmelzpunkt besteht jedoch nicht. Keines der natürlichen Fette ist bei einer Temperatur über 60° C fest; einige Wachsarten schmelzen allerdings höher, so Carnaubawachs bei 85—90°. Das Schmelzen der aus einem Glyceridgemisch von verschiedenen Schmelzpunkten zusammengesetzten Fette ist kein plötzlicher Vorgang. Es erfolgt beim Schmelzen zunächst ein langsames Erweichen, erst nach und nach schmilzt die Masse zu einer klaren Flüssigkeit. Umgeschmolzene Fette erhalten erst mehrere Tage nachher wieder ihren normalen Schmelzpunkt.

Als schlechte Wärmeleiter schmelzen große Fettmassen sehr langsam aus, da die Wärme von den heißen Außenwänden erst allmählich die inneren Partien durchdringt. Eine Erhöhung des Schmelzpunktes der Fette für technische Zwecke erreicht man durch Zusatz von Anilin, Basen der Naphthalinreihe, aromatischen Diaminen (siehe Fetthärtung). Alle flüssigen Öle können durch geringes Abkühlen zum Erstarren gebracht werden, so Nußöl bei —27°, Hanföl bei —27,5° C, Ricinusöl bei —17°. Das Öl kann bei vollkommener Ruhe wie andere Flüssigkeiten unter seinem eigentlichen Gefrierpunkt unterkühlt werden. Langsames allmähliches Abkühlen bewirkt eine teilweise fraktionierende Trennung der festen und flüssigen Anteile (Knochenöl aus Knochenfett, Lardöl aus Cottonöl durch Demargarinieren).

316. Weitere Eigenschaften der Fettkörper.

Das optische Verhalten der Fette und Öle ist nur analytisch von Bedeutung.

Öle und Fette lösen sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform, Amylalkohol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Petroleum, Benzin; bis zu 2% in Alkohol; Triglyceride ganz oder teilweise in Essigsäure. Eine Ausnahme macht Ricinusöl, das nicht in Benzin, aber leicht in Alkohol löslich ist. In etwas reichlicherer Menge löst Alkohol auch Trane, Butterfett, Cocosöl und verwandte Fette, ebenso Öle, die viel Linolein oder freie Fettsäuren enthalten. Mit steigender Temperatur und Druck wächst das Lösungsvermögen des Alkohols auch für Fette und Öle. Wasser löst so gut wie nichts.

Die Öle, geschmolzenen Fette und Wachse lassen sich in Wasser oder wässerigen Lösungen in feinster Verteilung suspendieren; sie bilden Emulsionen. Am leichtesten emulgieren Lein-, Erdnuß- und Olivenöl, sehr wenig Ricinusöl. Alkalisch reagierende Lösungen geben haltbarere Emulsionen als sauere, je ranziger ein Fett ist, d. h. je mehr freie Fettsäure es enthält, desto leichter emulgiert es. Erhöht wird die Emulsionsfähigkeit durch Gummisubstanzen und gelatinöse Stoffe, die in Ammoniak, Soda und Seifenlösungen gelöst, vielfach in der Pharmazie zur Emulgierung verwendet werden. Die Haltbarkeit einer Emulsion hängt vom Grade der Durchmischung des Öles mit der Flüssigkeit ab (Zentrifugalemulsoren). Zerstörung und Trennung von Emulsionen ist für die Praxis von Wichtigkeit. Mechanisch wird dieser Zweck durch die **Laval**schen Zentrifugalseparatoren erreicht; für kleinere Mengen z. B. Öl aus getrübtem Wasser, durch Einrühren von Tonerdepräparaten (Tonerdesilicat, -hydrat) und Filtration.

Pflanzliche oder tierische Fette, Öle und Wachse werden heute in seltenen Fällen zur Beleuchtung herangezogen. In offenen Gefäßen brennen sie mit rußender Flamme, mit Aufsaugvorrichtung (Docht) manche auch rußfrei. Stark rußende Öle dienen zur Tuschedarstellung. Die Leuchtkraft der Fette und Öle ist gering; der große Aschengehalt, auch Pflanzenschleime, verstopfen die üblichen Brenner leicht, so daß solche Brennstoffe vorher gereinigt werden müssen.

Die Fettkörper sind schlechte Elektrizitätsleiter, deren Leitvermögen mit steigender Temperatur wächst. Um stromleitendes Fett als Schmiermittel für Schleifkontakte und Dynamokollektoren zu erhalten, löst man stromleitende Körper (Antimonbutter $SbCl_3$) in dem Öl. — Vgl. **[294]**.

Wärme verändert Öle und Fette nicht nur physikalisch, sondern auch in chemischer Hinsicht. Dabei werden chromogene Substanzen zerstört, Polymerisation oder gänzliche Zerstörung des Fettmoleküls (trockene Destillation) treten auf. Leinöl gibt beim Erhitzen je nach Temperaturhöhe eine durchsichtige, viscose Flüssigkeit, die auf dem Papier nach dem Verdunsten keinen Fettfleck hinterläßt (Firnis); chinesisches Holzöl gelatiniert bei 180—250°. **[120]** Ricinusöl gibt bei 300°, langsam destilliert, in der Blase ein festes Produkt, das sich vom normalen Öl durch seine verschiedene Löslichkeit in Alkohol und Mineralsäuren unterscheidet.

Unter Druck erhitzt spalten sich die Fette in Kohlenwasserstoffe, Kohlensäure und Kohlenoxyd. **Fischtran** unter 20—25 Atm. auf 410° C erhitzt, ergab 38,3% Sumpfgas, 27,4% Kohlensäure, 34,5% Kohlenoxyd, den Rest bildeten Olefine. Auf dieser Umwandlung der Trane in brennbare Kohlenwasserstoffe baut **Engler** seine Theorie der Petroleumbildung im Erdinnern auf. Die Verwertung der trockenen Destillation der Trane unter Druck ist im großen noch nicht eingeleitet worden.

317. Chemische Eigenschaften. Ranzidität der Fette und Öle.

Weder neutrale Fette noch freie Fettsäuren greifen die technisch verwendeten **Metallegierungen** an. Streifen von Eisen, Kupfer, Messing und Zink zeigten nach dreiwöchentlichem Lagern in ranzigen Fetten und technischen Ölsäuren kaum wahrnehmbare Gewichtsabnahme; eine Temperaturerhöhung auf 80° brachte keine Veränderung. Die korrodierende Einwirkung der Fette und Öle auf Metalle ist daher nicht unmittelbar auf ihren Gehalt an freien Fettsäuren zurückzuführen, sondern hängt davon ab, ob die Metallflächen mit Luftsauerstoff in Berührung kommen und ob durch chemische oder sonstige Veränderung Wasser im Öl auftritt. Für **Rübölanlagen** eignen sich z. B. als Gefäß- und Röhrenmaterial Zink, Zinn, Messing, Argentan, Kupfer und Phosphorbronze weniger als Eisen und Aluminium. **(A. Gawalowski, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1899, 769.)**

Jod, Brom, Phosphor und **Schwefel** werden teils unter chemischer Umsetzung von Fetten und Ölen aufgenommen; auch Wasser, Alkohol und Alkaliseifen in kleinen Mengen. Ein Ausschütteln freier Fettsäure mit Alkohol ist daher nicht möglich. Nach Versuchen von **Katz** nimmt **Leinöl** 1,16%, **Rüböl** 1,15% Phosphor auf. Gase wie Kohlensäure werden in jedem Aggregatzustand von Ölen absorbiert.

Der Vorgang des **Ranzigwerdens** der Fette und Öle, und zwar besonders der nichttrocknenden Arten, ist noch nicht völlig einwandfrei aufgeklärt. Die neuere, wohl richtigste Erklärung des Vorganges ist die, daß das Ranzigwerden eine teilweise Spaltung des Fettes mit darauffolgender Oxydation der Komponenten des Fettmoleküls ist. Weder allein durch Hydrolyse noch durch einfache Oxydation werden Fette ranzig. Der höhere Gehalt des Lebertrans an Fettsäuren ohne Ranziditätsgeschmack, der Gehalt der Kakaobutter bis zu 10% freie Fettsäure beweisen diese Tatsache.

Die Endprodukte des Ranziditätsprinzips werden sehr verschieden angegeben. Manche Forscher nehmen Bildung von Hydroxysäuren und Aldehyden an. Das entstandene Glycerin soll nach anderen Angaben überhaupt nicht oder unter Oxydation zu flüchtigen Produkten oxydiert werden. **Nagel** weist in ranzigem Fett folgende Substanzen nach: freie gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, Oxyfettsäuren, Lactone und Fettsäureanhydride, Butyl-, Amyl-, Caproyl- und Caprylalkohol, Ester von Fettsäuren mit höheren, teilweise mehrbasischen Alkoholen, gesättigte Aldehyde wie Butter-Capronaldehyd, ungesättigte Aldehyde wie Akrolein; Acetate und Terpene.

Chemisch ist heute der Nachweis, ob ein Fett ranzig oder nicht ranzig ist, noch nicht zu erbringen. Die bei der Ranzidität erlittenen physikalischen Veränderungen wie eigentümlicher Geruch und Geschmack, Strukturänderungen und Farbwechsel dienen meist zur Prüfung. Die Säurezahl ist kein Maßstab für die Ranzidität eines Fettes, da die Abspaltung freier Fettsäuren aus den Triglyceriden ohne Oxydation kein Ranzigwerden bedeutet. Der in der Praxis weitverbreiteten Ansicht, daß der Gehalt der Öle und Fette an freien Fettsäuren ein sicherer Maßstab für den Ranziditätsgrad sei, muß mit Nachdruck entgegengetreten werden. Das Ranzigwerden ist an Anwesenheit von Luft und Wasser gebunden. Der Zerfall der Triglyceride setzt die Anwesenheit von Wasser voraus, dessen hydrolysierende Wirkung bei genügender Oberflächenberührung zur Fettspaltung allein ausreicht. Beim Ranzigwerden unterstützen diesen Prozeß wohl Fermente und Mikroorganismen. Gut gereinigte Öle mit wenig Fermentgehalt zeigen geringe Bildung von freier Fettsäure, bei schlechterer Reinigung wird sie intensiver. Öle, die bei ihrer Gewinnung längere Zeit mit organischen Substanzen (feuchtem Fruchtfleisch) in Berührung bleiben, zeigen durchwegs höheren Fettsäuregehalt. Bakterien, auch pathogener Natur, wurden von mehreren Forschern beim Ranzigwerden von Kuhbutter und Olivenöl festgestellt. Jedoch scheint nicht erwiesen, ob diese Bakterien das Ranzigwerden verursachen, obwohl die zur Konservierung angewandten Mittel meist aseptischer Natur sind. Als Oxydationsbeschleuniger abgespaltener Glyceridbestandteile werden von einigen Forschern ebenfalls Mikroorganismen betrachtet; sicher ist nur, daß dazu außer **Luft** auch **Licht** notwendig ist. Außerdem kann bei Gegenwart von Wasser Wasserstoffsuperoxyd gebildet und damit die Oxydationswirkung erhöht werden.

Als **fettkonservierende** Mittel kommen in Betracht: absolute Trockenheit, vollkommene Reinheit der Öle und Fette, Lagerung unter Licht- und Luftabschluß, geringe Zusätze von Kochsalz, Milchzucker, Benzoeharz. In der Praxis macht vor allem die Entfernung der Feuchtigkeit

und allen das Ranzigwerden begünstigenden Verunreinigungen wie auch das Abhalten von Luft und Licht im Lagerhaus große Schwierigkeiten. Sehr reine, z. B. synthetische Fette halten sich unbegrenzt.

Über eine der Furfurolreaktion ähnliche Farbreaktion der Fette mit Schwefelsäure und Glucose siehe **M. E. Schlumberger**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 374.**

318. Statistik, Verwendung der Fette und Öle.

Die Einfuhr Deutschlands an Ölsaaten und -früchten betrug 1913: 1 715 000 t im Werte von 533,2 Mill. Mark; davon kamen 850 000 t aus englischen, 119 000 t aus deutschen, 736 000 t aus anderen Kolonien und Ländern. Die Ausfuhr des gleichen Jahres betrug 140 000 t Öle und Fette, 294 000 t Ölkuchen im Werte von 154,6 Mill. Mark. Der Inlandsverbrauch Deutschlands betrug im Jahre 1913 400 000 t Öle und Fette, davon entfielen auf die Seifenfabrikation 240 000 t, Lackindustrie 39 000 t, Linoleumfabriken 25 000 t, Lederfabriken 18 000 t und andere Industrien über 60 000 t; 1918 war der Fettverbrauch nur 30 000 t.

Im Jahre 1912 betrugen die Einfuhren an tierischen Fetten u. a.:

Butter	55 553 t	im Werte	von	126,3	Mill.	Mark	aus Rußland, Holland, Dänemark, Frankreich,
Schweineschmalz . . .	106 122 t	„	„	111,1	„	„	aus Vereinigte Staaten Amerika, Dänemark,
Oleomargarin	24 555 t	„	„	29,7	„	„	aus Vereinigte Staaten Amerika, England, Frankreich,
Rinder-, Hammeltalg .	21 429 t	„	„	16,1	„	„	aus Argentinien, Australien, Vereinigte Staaten Amerika, England,
Tran	37 476 t	„	„	18,1	„	„	aus Norwegen, Japan.

Die Ölsaatenernte Amerikas wird hauptsächlich auf Baumwollsaatöl, Leinöl, Olivenöl, Erdnuß- und Cocosöl verarbeitet. Die gesamte Öl- und Fetterzeugung der Vereinigten Staaten wird auf 4 Mill. t veranschlagt. Es wurden u. a. davon ausgeführt 1918 (1914): Baumwollsaatöl 100 779 000 Gallonen (192 963 000), Leinöl 1017 (305 546) Bushels, Rüböl 134 (3396) Gallonen, Erdnußöl 8 855 000 (22 700 000) Pfd., Olivenöl 48 000 (9000) Gallonen.

Die Ölsaateneinfuhr Englands stellte sich 1913 auf 1 280 000 t; 1918: 1 170 000 t; 1919: 1 640 000 t. Die hauptsächlichsten Arten und Mengen der Jahre 1919 (1918) waren: Ricinussaat 15 200 (81 300) t, Baumwollsaat 460 000 (334 000) t, Leinsaat 700 400 (105 500) t, Rapssaat 80 700 (61 500) t, Sojabohnen 61 600 (—) t, Kopra 71 500 (7900) t, Erdnüsse 107 100 (135 800) t, Palmkerne 304 400 (295 300) t.

Die Fetteinfuhr Frankreichs betrug 1913 1 038 600 t Ölsaaten, davon 493 000 t Erdnüsse, 251 000 t Leinsaat, 176 000 t Baumwollsaat, 112 600 t Kopra, 6000 t Palmkerne. 1915 wurden 688 000 t Ölsaaten eingeführt, wovon 546 000 t direkt in Marseille verarbeitet wurden. Die bestehenden 44 Ölfabriken Frankreichs produzierten 1915 240 000 t Öl und 300 000 t Ölkuchen. Die Olivenernte Frankreichs stellte sich 1913 auf 2 000 000 t Oliven, die 680 000 t Öl lieferten.

Olivenöl lieferten 1913 Portugal 580 000 hl; Tunis und Spanien 1914, 1916, 1918, 1920 13 800 und 207 760 t, 27 500 und 207 100, 19 100 und 255 000, 127 000 und 334 000 t; Italien lieferte 1913 1 567 000 dz, 1916 2 062 000 dz.

Die Ein- und Ausfuhr an Leinöl, Olivenöl und Butter von Amerika, England, Deutschland, Italien und Schweiz gibt folgendes Bild:

		Leinöl		Olivenöl		Butter	
		Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
Amerika	1913	6 855 hl	86 700 hl	292 000 hl	350 hl	581 t	1 793 t
	1917	5 540 hl	59 390 hl	409 000 hl	285 hl	262 t	13 417 t
England	1913	11 888 t	30 830 t	11 175 hl	1 812 hl	2 068 t	54,5 t
	1918	124 t	1 630 t	5 750 hl	12,5 hl	8 073 t	8,8 t
Deutschland	1912	—	—	—	—	55 553 t	219 t
		—	—	—	—	—	—
Italien	1917	4 469 dz	756 dz	20 866 dz	223 403 dz	4 127 dz	40 112 dz
	1913	26 651 dz	1 212 dz	99 974 dz	12 229 dz	573 dz	778 dz
Schweiz	1913	4 007 t	44 t	630 t	12 t	5 055 t	37 t
	1917	2 262 t	122 t	980 t	—	167 t	1 t

Deutschlands Fett-, Öl- und Firnisfabrikation umfaßte 1907 6137 Betriebe (darunter 376 Großbetriebe) mit 95 000 Arbeitern und Angestellten. 1914 beschäftigten 1440 Seifenfabriken

25 000 Arbeiter und produzierten jährlich 350 000 t Seife. Die deutsche Glycerineinfuhr (-ausfuhr) betrug 1912: 7060 (6070) t im Werte von 8,5 (7,1) Mill. Mark. Vgl.: **Fitzner,** Weltwirtschaft der Fettstoffe, Berlin 1919.

Die Verwendung der Öle und Fette ist sehr vielseitig. Als Nährstoffe im täglichen Bedarf von Mensch und Tier sind sie unentbehrlich. Die Tagesration an Fett für einen Erwachsenen ist etwa 50 g, die natürlich nicht ausschließlich in Form reiner Fette wie Tafelöl, Butter dem Organismus zugeführt zu werden braucht, da unsere sonstigen Nährstoffe ebenfalls Fette enthalten. Neben dem wohlschmeckenden Schweinefett, Butter, Olivenöl usw. können durch künstliche Veredelung auch solche Öle zu Speisezwecken verwendbar gemacht werden, die im rohen Zustande nicht genießbar sind. (Siehe Kunstbutter- und Margarinefabrikation Bd. IV.)

Technisch werden Öle und Fettstoffe in rohem und raffiniertem Zustand verwendet, so zur Beleuchtung (Brennöl, Talgkerzen), als Schmiermittel (Ricinus-, Rüb-, Oliven-, Knochenöl zum Geschmeidigmachen der Gespinstfasern (Wollspicköle), zu kosmetischen Präparaten (Wollfett, Lanolin).

Die Verarbeitung der Fettstoffe zu neuen Produkten beschäftigt ausgedehnte Industriezweige. Die Herstellung der Firnisse aus trocknenden Ölen, die Erzeugung der sog. oxydierten Öle (geblasene Öle), die ausgedehnte Fabrikation von Linoleum und Wachstuchen, von Kautschuksurrogaten (Faktis), raffinierten Ölen (Türkischrotölen) und nitrierten Produkten mag hier Erwähnung finden. Wirtschaftlich am bedeutendsten sind die Industrien der Fettspaltung (Stearinproduktion, Kerzenfabrikation) und der Alkalisalze der Fettsäuren (Seifenfabrikation). Weiter finden die Fette Verwendung als Salbengrundlagen oder zu medizinischen Seifen und Pflastern. Letztere können auch aus den freien Fettsäuren gewonnen werden; als Ausgangsmaterial für Salben dienen Fette, die nicht zum Ranzig- oder Sauerwerden neigen und aufnahmefähig für Arzneistoffe sind. Besonders geeignet sind die verschiedenen Wollfettpräparate, die große Wassermengen aufnehmen und nicht, wie das rohe Wollfett, üblen Geruch und harzige Klebrigkeit zeigen. Vgl. z. B. **Laves, Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1678.**

Das als Nebenprodukt der Seifenfabrikation gewonnene Glycerin dient zur Herstellung von pharmazeutischen und kosmetischen Präparaten, als Zusatz zu Likören, Essenzen, in der Hauptsache aber zur Darstellung von Sprengstoffen durch Nitrierung. Die Herstellung der Metallseifen ist von untergeordneter Bedeutung. Wachse werden als Kerzenmaterial und zu verschiedenen technischen Zwecken verarbeitet.

Die Vorführung der Technologie dieser Gebiete, die besondere Apparatur der Fabrikationsmethoden und Raffinationsverfahren, die speziellere Ausführung der ganzen fettverarbeitenden Industrie findet man in den bekannten Lehrbüchern von **Hefter, Lewkowitsch** u. a.

Tierfette und -öle.

319. Allgemeines über Tierfette, speziell Knochen- und Leimfett.

Das tierische Fett ist in allen Geweben und Organen sowie in allen Flüssigkeiten (mit Ausnahme des Harnes) ausgebreitet. Angehäuft findet es sich im sog. Fettgewebe und in gewissen Flüssigkeiten (Milch). Die fettreichste Körpersubstanz ist das Knochenmark (90%); dann kommt das Fettgewebe (82—83%) der Nierengegend, Bauchhöhle, Eingeweide und Herzgegend. An dritter Stelle steht das Rückenmark mit 23,6% Fett, während das fettarme Blut nur 0,40%, der Speichel 0,02% und der Schweiß 0,01% Fettgehalt haben.

Alle im Tier- und Menschenkörper vorkommenden Fette sind beim lebenden Individuum flüssig und erst das Sinken der Körpertemperatur nach dem Tode läßt das Fett erstarren. Das Fett der Fische, das entsprechend den Lebensbedingungen der Tiere, auch bei tiefen Temperaturen nicht erstarren darf, bleibt auch nach dem Tode flüssig. Das menschliche Fettgewebe, ferner jenes der fleischfressenden Tiere und Dickhäuter enthält vorwiegend das leichter schmelzbare Palmitin; die Wiederkäuer und Nagetiere haben stearinreiches Fettgewebe. Das tierische Fettgewebe ist um so wasserreicher, je schlechter das Tier genährt (mager) ist. Die Beschaffenheit des Tierfettes wie auch die Zusammensetzung des Fettgewebes schwankt je nach seiner Rasse, seiner Fütterungsweise und den sonstigen Lebensbedingungen. So ist das Fett der Haustiere weicher als das der rassegleichen, wildlebenden und verwandten Tiere. Außerdem variiert die Zusammensetzung des Fettes von verschiedenen Körperteilen bei ein- und demselben Tiere.

Für die industrielle Verwertung von großer Bedeutung ist neben dem Fettgewebe das Knochenfett. Die Knochen bestehen hauptsächlich aus leimgebendem Gewebe (Knochenknorpel) und anorganischen Verbindungen (Calciumphosphat usw.); ihre Zusammensetzung wechselt stark. Die in den kleinen Kanälen des Knochengerüstes fließende, flüssiges Fett, Eiweiß und Salze enthaltende Flüssigkeit ist je nach Art der Knochen, Art und Alter des Tieres verschieden zusammengesetzt. Rindsknochen sollen mit zunehmendem Alter reicher an Kalksalzen, ärmer an organischen Substanzen werden. Der Fettgehalt des Unterschenkelknochens eines Rindes beträgt 2,90%, des Rückenwirbels nahezu das zehnfache, 22,65%. Sehr fettreich ist das sog. Knochenmark, das bis zu 92,5% Fett enthalten kann.

Von industrieller Wichtigkeit sind ferner der zwischen dem Muskelfleisch und der äußeren Haut abgelagerte Speck der Seesäugetiere, die Leber mancher Fischsorten und das Fett der Eingeweide mancher Fische, die zur Tran- und Ölgewinnung herangezogen werden.

Die Milch der Säugetiere enthält Fett in Form äußerst fein verteilter, kleiner Tröpfchen als Emulsion (Kuhmilch 3—6% Fett).

Über das Knochenfett und seine Verarbeitung siehe die ausführlichen Angaben von **C. Hajek** über den Fettgehalt der Knochen, die Gewinnung des Naturknochenfettes und des Benzinknochenfettes, die Reinigung und Desodorierung der Produkte, die analytischen Untersuchungsmethoden, die Spaltung, Acidifikation, Destillation und weitere Verarbeitung und schließlich die Eigenschaften der einzelnen Knochenfettsäuren in **Seifens.-Ztg. 39, 955, 980, 1038, 1065, 1086, 1113 u. 1136.**

Über Knochenfett und seine Vorbehandlung zum Zwecke der Geruchlosmachung, der Bleichung und Entfernung von Eiweißstoffen und Kalkseifen siehe **G. Knigge, Seifenfabr. 35, 694.**

Siehe auch die mit zahlreichen Tabellen ausgestattete Arbeit von **G. Seifert** in **Seifens.-Ztg. 1913, 6 ff.**

Knochenfette werden nach zwei Verfahren hergestellt, und zwar entweder durch Auskochen frischer Knochen mit Dampf oder auf direktem Feuer unter Zusatz von Wasser, wodurch man zu geruchlosen, butterartigen, hellgelben Naturknochenfetten gelangt, oder durch Extraktion zumeist älterer Ware mit Benzin, Tetrachlorkohlenstoff usw. Dieses Verfahren führt zu mehr oder weniger verunreinigten, häufig sehr übelriechenden Massen. Die Extraktionsfette werden entweder an Ort und Stelle direkt in Fässer gefüllt oder man unterwirft sie sofort einer Vorreinigung mit Schwefelsäure und erhält so Produkte, die zwar aschefrei aber glycerinärmer sind als die nicht vorgereinigten Produkte. Besonders gute Eigenschaften soll das durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff erhaltene Knochenfett besitzen.

Das helle Naturknochenfett, das man durch Auskochen der Knochen mit Wasser gewinnt, läßt sich zwar nicht zu glatten Kernseifen, wohl aber, sowohl auf Leimniederschlag, wie auf Unterlauge, zu Oleinseifen, Eschweger, harzhaltigen und Naturkernseifen verwenden, die jedoch stets gefärbt sind. Das Extraktionsknochenfett ist meist braun, oft fast schwarz gefärbt und muß vor der Verarbeitung durch Behandlung mit 10—15grädiger Schwefelsäure und folgendes Auswaschen mit Wasser gereinigt werden. Dieses Waschwasser wird immer wieder benützt bis sein Gehalt an Glycerin genügend groß ist, worauf man es mit Kalk neutralisiert und filtriert. Die Spaltung der Neutralfette **[343]** soll nach einem beliebigen Verfahren möglichst hoch getrieben werden, da man die Knochenfettsäuren in der Regel destilliert. **(O. Rosauer, Seifenfabr. 35, 815 u. 829.)**

Über Verwendung der Benzinknochenfette zur Herstellung von Seife durch Autoklavenspaltung mit Kalk oder Magnesia bei 8 Atm. Druck siehe **E. Hess, Seifens.-Ztg. 1905, 1017.**

Ebenso wie das Knochenfett aus den Knochen gewinnt man bei der Leimbereitung das Leimfett aus den tierischen Geweben. Je nach der Herkunft und der Arbeitsweise stellt das Leimfett ein charakteristisch riechendes, graugelb bis braun gefärbtes, an der Luft heller werdendes Produkt dar, das reich an freien Säuren ist und viele unverseifbare Stoffe enthält, zum Teil auch solche, die, wie z. B. das Naphthalin, zur Fettkonservierung gedient hatten. Es wird ausschließlich in der Seifen-, Stearin- und Schmiermittelfabrikation verwendet und dient ferner zur Herstellung wasserdichter Überzüge. **(G. Bouchard,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1502.)**

320. Knochenfettextraktion.

Der Vorschlag, Schwefelkohlenstoff zur Fettextraktion aus Knochen zu verwenden, stammt von **Deiss;** siehe hierüber **Dingl. Journ. 140, 133.**

Nach **Ö. P. v. 7. Febr. 1885, Kl. 23** werden die Knochen vor der Entfettung ohne vorherige Zerkleinerung im geschlossenen Apparat mittels übergeleiteter Dämpfe von Benzin, Teerölen oder Amylalkohol, die das Wasser mit sich fortführen sollen, getrocknet.

Bei älteren Apparatkonstruktionen wird das flüssige Entfettungsmittel von oben in die Knochenmassen eingeführt, worauf die mit Fett beladenen Dämpfe von unten abgesaugt werden. Hierüber und über andere Apparatkonstruktionen siehe die **D. R. P. 31 657, 32 689, 32 955, 31 238, 31 465, 30 565** usw.

Ein Apparat zum Entfetten von Knochen mittels Tetrachlorkohlenstoffes ist in **D. R. P. 74 432** beschrieben.

Über die Vorzüge des Tetrachlorkohlenstoffes bei der Extraktion von Knochen gegenüber dem Benzinverfahren siehe **Chem.-Ztg. 1907, 326.**

Tetraknochenfett, das ist mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiertes Knochenfett, ist nur dann einwandfrei und liefert aschefreies Glycerin bei der Spaltung, wenn die Knochen vor der Extraktion gereinigt, vor allem auf magnetischem Wege vom Eisen befreit werden, da dieses zur Bildung von Chlorwasserstoffgas aus dem Tetra Anlaß gibt. Aus demselben Grunde müssen bei der Knochenentfettung mit Tetrachlorkohlenstoff eiserne Gefäße vermieden werden, da besonders bei Gegenwart von Wasser starke Ätzung der Eisenwandungen stattfindet, die den Betrag von bis zu 5% erreicht. Trotzdem bleibt der chlorierte Kohlenwasserstoff für die Knochenentfettung unentbehrlich, da er gegenüber dem Benzin recht bedeutende Vorteile, besonders jenen

der Feuerungefährlichkeit, besitzt. Ferner liefert Tetrachlorkohlenstoff zum Unterschied von Benzin ein völlig geruchloses Knochenfett und dieser Vorteil allein würde genügen, um die Nachteile mit in Kauf zu nehmen, zu denen auch der ständige Verlust von 0,55% des Lösungsmittels zu rechnen ist. Es rentiert daher in jedem Falle, schon wegen der Ersparnis an Feuerversicherungsprämien, die Anschaffung homogen verbleiter oder verzinnter Schmiedeeisengefäße. (**Chem.-Ztg. 1907, 826** und **1906, 1117.**) (**Seifens.-Ztg. 1907, 1209** und **1908, 40.**)

Weniger aggressiv wirkt das allerdings teuere Trichloräthylen, das wesentlich rascher extrahiert als Benzin, so daß an Lohn und Kohle etwa 50% gespart werden; das „Tri" ist ebenfalls völlig feuerungefährlich, so daß die Versicherungsprämie eine bedeutende Herabminderung erfährt. Da das Tri ausschließlich fettlösend wirkt, riecht das gewonnene Produkt, das sehr wenig Asche und besonders wenig Leim enthält, nicht unangenehm und ist wesentlich heller gefärbt als das Benzinextraktionsprodukt. (**B. Lach, Seifens.-Ztg. 38, 394.**)

Zur Steigerung der Rentabilität von Seifenfabriken empfiehlt **A. Gelbrich** die Selbstdarstellung des Knochenfettes durch Extraktion der Knochen mit Benzin oder mit dem feuerungefährlichen Trichloräthylen und Verseifung nach dem Krebitzverfahren [407] bzw. die Bleichung des Fettes mittels Entfärbungspulver. Die Anlage für die jährlich mindestens 400 t Rohknochen zur Verfügung stehen müssen, kostete vor dem Kriege nicht mehr als 10—11 000 M. und stellte sich auch im Betriebe billig, da zur Bedienung nur 2—3 Mann nötig waren. Vgl. **Seifenfabr. 1910, 530.**

Zur Extraktion von Knochen oder Leimleder mit flüchtigen Lösungsmitteln im Vakuum bewirkt man die zur Kondensation der Lösungsmitteldämpfe innerhalb der Poren des Extraktionsgutes erforderliche Aufhebung des Vakuums durch Einblasen von Dämpfen des benutzten oder eines anderen Lösungsmittels in den Extraktor bis zur Erzielung des für die Kondensation günstigsten Druckes, der nach Bedarf weniger oder mehr als 1 Atm. beträgt. Das Extraktionsgut wird so völlig von flüssigem Lösungsmittel durchdrungen und doch weitgehend geschont. (**D. R. P. 243 243.**)

Zur Entfernung von Fettextraktionsmitteln aus leimgebenden Materialien arbeitet man mit kaltem Wasser ohne Anwendung von Centrifugen behufs gleichzeitiger Entfernung des Blutes und anderer anhaftender Verunreinigungen. Man kann so Leimleder entfetten ohne Entleimung des Materiales befürchten zu müssen. (**D. R. P. 165 285.**)

Zur Entfettung der Knochen behandelt man sie mit flüssiger schwefliger Säure, erwärmt, wenn die Luft verdrängt und der Apparat geschlossen ist, den Inhalt des Kochers bis zur Erreichung einer Spannung von 5—6 Atm. allmählich auf etwa 30—40° und erhält so eine homogene Lösung von 3 Tl. Knochenöl mit 2 Tl. schwefliger Säure aus der man das Öl leicht durch Abdampfen des Schwefeldioxydes gewinnen kann. Die abgedampfte schweflige Säure wird in Wasser geleitet und dient dann noch zur Auslaugung des phosphorsauren Kalkes aus den Knochen. (**D. R. P. 50 360.**)

Zur Gewinnung der Fett- und Eiweißreste aus unter Druck vorentfetteten Knochen kocht man 1 Tl. der Rückstände, 2 Tl. Wasser und 2,5% Soda 3 Stunden bis zur Emulsionsbildung, läßt dann absetzen, schöpft die obere Fettschicht ab, verwendet die mittlere sodaalkalische Eiweißlösung zur Herstellung von Fleischextrakt und die unterste Knochen-Kalkschicht als Düngemittel. (**D. R. P. 325 755.**)

321. Knochenfettraffination. — Knochenöl, Klauenfett.

Über die Raffination des Knochenfettes, seine Eigenschaften und seine evtl. Spaltung nach dem **Krebitz-** oder **Twitchell**verfahren und die Verwendung der Produkte je nach ihrer Farbe als wichtiges Ausgangsmaterial für die Toilette- bzw. Haushaltungsseifenindustrie siehe **Seifens.-Ztg. 37, 899.**

Die Bleichung des durch Benzinextraktion gewonnenen Knochenfettes ist zum Unterschied von jener der Naturware nach **Hefter**, Bd. II, 830, kaum ausführbar, das Problem einer billigen Bleichung und Desodorierung des Produktes ist noch nicht gelöst.

Bei unsachgemäßer Behandlung kann man übrigens Knochenfette erhalten, die zunächst geruchlos sind und erst nach der Verseifung den widerlichen Eigengeruch wieder zum Vorschein kommen lassen.

Über Reinigung des Knochenfettes durch Kochen mit 10% 10proz. Schwefelsäure in einem Kupferkessel, auf dessen Boden Zinkplatten gelegt werden, siehe **Dullo, Polyt. Zentr.-Bl. 1865, 622.**

Um Knochenfett zu reinigen, verschmilzt man es mit einer kleinen Menge Salpeter und fügt die zur Zersetzung des Salpeters hinreichende Menge Schwefelsäure zu. Die Masse schäumt stark auf, wird hellgelb, geruchlos und gibt ein zur Seifenbereitung sehr brauchbares Fett. (**H. Schwarz, D. Ind.-Ztg. 1867, Nr. 7.**) Oder man erwärmt das Material mit 0,05—0,2% Salpetersäure und derselben Menge Chromsäure als Bichromatlösung; nach einem anderen Verfahren behandelt man es Knochenfett mit Kaliumbichromat und rauchender Salzsäure. Siehe hierüber die Mitt. von **H. Krätzer, Gew.-Bl. a. Württemb. 1886, 91.** Vgl. **Hartl, Chem. Rev. 1905, 214.**

Zum Entfärben von Extraktionsknochenfett behandelt man es bei höherer Temperatur mit Bariumsuperoxyd und erhält so, besser noch als mit Chromsäure, ein dauernd hellbleibendes, fast geruchloses Produkt, das auch bei der Verseifung helle Körper liefert. (**D. R. P. 222 669.**)

Zur Herstellung von Knochenöl erwärmt man nach **F. Hartl, Chem. Rev. 1905, 214** 1500 kg Benzinknochenfett auf 60—70° und fügt eine Lösung von 7,5 kg Kochsalz in 15 kg 30grädiger

Sodalösung zu. Man rührt 8 Stunden, kühlt dann auf 30° ab, versetzt mit einer gesättigten Lösung von 7,5 kg Kaliumbichromat und etwa 25 kg rauchender Salzsäure und rührt, bis sich ein weißer Schaum mit grünem Schein zeigt. Das Fett wird nun mehrere Male mit Dampf gewaschen, von den Waschwässern befreit und unter 300 Atm. Druck abgepreßt, worauf man das abgepreßte Öl in Kühlbehältern noch weiter vom Stearin befreit. Bei besonders dunklem Knochenfett wird der Bleichvorgang wiederholt. Die Ausbeute beträgt 65—70%, an kältebeständigem Öl, das bei — 15° noch flüssig bleibt, nur 50%. Wichtig ist es, nur ein Ausgangsmaterial zu verwenden, das sich gemäß der anzustellenden Vorversuche überhaupt bleichen läßt.

Knochenöl dient zur Verbesserung von Mineralschmieröl (Heißdampfzylinderöl), bei der Lederverarbeitung zur Herstellung des Dégras, bei der Chromgerbung usw. S. auch das Register.

Nach **Seifens.-Ztg. 1912, 744** sulfiert man Knochen- und Klauenöle mit 20—30 proz. Schwefelsäure, wobei Sorge getragen werden muß, daß die Temperatur nicht über 30° steigt. Man läßt, wenn alle Säure zugegeben ist, 24 Stunden stehen, wäscht einige Male mit Wasser bzw. einer 12 bis 15grädigen Kochsalz- oder Glaubersalzlösung aus und neutralisiert evtl. mit Alkalilauge oder Ammoniak. Diese sulfierten Öle werden in der Textil- und Lederindustrie vielfach verwendet. Vgl. **D. Ind.-Z. 1870, Nr. 18.**

Über das sehr kältebeständige und haltbare Klauenöl und seine Untersuchung berichtet **Fahrion in Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1818.**

322. Tran und Fischöl.

Über den Walfischfang und die technische Gewinnung und Verwendung des Walfischöles ist nach einem Vortrag von **Offerdahl in Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, III, 4** referiert.

Im Jahre 1907 wurden etwa 20 000 t, 1913 jedoch von den norwegischen Gesellschaften allein wenigstens 100 000 t Waltran auf den Markt gebracht. Über seine Konstanten siehe **J. Lund, Seifens.-Ztg., 41, 414 u. 443.**

Aus dem Walspeck, ebenso aus Fleisch und Knochen gewinnt man zusammen im Durchschnitt 70% Specköl mit 0,5—2,0% freien Fettsäuren und 30% geringerwertiges Walöl mit bis zu 50% Fettsäuren. Die in vollkommen reinweißem, geruch- und geschmacklosem Zustande erhaltenen, unbegrenzt haltbaren gehärteten Walöle werden neuerdings nicht nur zur Seifen- und Stearingewinnung, sondern auch für Speisezwecke verwendet, da sie den Ursprung nicht mehr erkennen lassen. **(E. Sunde, D. Parfüm.-Ztg. 1917, 56.)**

Über Trane, deren Gewinnung und die Verarbeitung der verschieden gefärbten und je nach der Abstammung auch verschieden stark riechenden Handelsprodukte in der Seifenfabrikation siehe die Aufsatzfolge von **F. Knorr in Seifens.-Ztg. 1918, 51 ff.**, besonders die Angabe der Konstanten von 143 Transorten.

Über den für die Schmierseifenfabrikation ebenso wie zur Gewinnung von Leder- und Lampenöl geeigneten See-Elefantentran, seine Gewinnung und Zusammensetzung siehe **J. Lund, Seifens.-Ztg. 38, 1892.**

Zur Verarbeitung von Walspeck auf Tran und Leim entfettet man das Material zum Teil durch kalte Pressung, extrahiert die Preßkuchen zur völligen Entfettung mit Benzin und verarbeitet das zurückbleibende leimhaltige Bindegewebe wie üblich auf Leimsubstanz. Man gelangt so zu besseren Produkten in höherer Ausbeute als nach dem bisher geübten Verfahren des warmen Auspressens. **(D. R. P. 181 815.)**

Zur Vorbereitung des zu pressenden Walfischspecks erwärmt man die Stücke kurze Zeit trocken in besonderer Vorrichtung um nur die äußeren Schichten zu erwärmen und dadurch den Speck von Blut und anderen Verunreinigungen zu befreien. **(D. R. P. 294 551.)**

Nach **D. R. P. 14 502** bringt man Fische und Fischabfälle zur Gewinnung von Tran in ein Schwefelsäurebad, kocht sie dann mit frischem Wasser aus und hebt das auf der Oberfläche abgeschiedene Fett ab. Der Rückstand wird als Dünger verwertet.

Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Fett und Öl aus Fischabfällen sind ferner in **D. R. P. 149 618** beschrieben.

Über Scheidung des Transtearins in einen talkarmen Tran und ein fast tranfreies Fett mittels Erdölbenzins von höchstens 100° Siedepunkt siehe **H. Bull**, Referat in **Apoth.-Ztg. 1917, 189.**

Zur Herstellung von künstlichem Tran geht man nach **H. Heller, Chem. Rev.** 1895, **Nr. 28**, vom Harzstocköl aus und behandelt 2 Tl. Harzöl und 1 Tl. Blauöl mit starker Salpetersäure, die das Gemisch zwar entscheint und teilweise desodorisiert, aber dunkel macht. Durch Zusatz von 2—4% Melasse wird der Geruch vollständig verdeckt und auch die Farbe etwas aufgehellt. Man arbeitet bei 60—80° und läßt das Produkt, wenn es das gewünschte Aussehen erlangt hat, noch 1—2 Tage absitzen, um es völlig zu klären.

Über das in Ostasien als Seifenrohmaterial viel verwendete Sardinenfett, seine Abscheidung durch einfaches Kochen der Fische und Reinigen des abgeschöpften Rohfettes durch Erwärmen bis zur Schichtenbildung siehe das Referat über eine Arbeit von **M. Villon in Zeitschr. f. angew. Chem. 1887, 821.**

Das Menhadenöl stammt von heringsartigen Fischen, deren hoher Fettgehalt ihre Verwendung als Nahrungsmittel ausschließt, so daß die Fische ausschließlich auf Öl und Fischguano verarbeitet werden. Zur Gewinnung dieses Sprottenöles preßt man den in Säcke gefüllten, mit direktem Dampf gekochten Fischbrei bei 150 Atm. Druck heiß aus, trennt in einem besonderen Apparat bei 60—70° oder durch Aussalzen in längstens 2 Stunden Öl und Wasser, zieht die oberste Ölschicht von der mittleren Emulsion und dem unten befindlichen, die Eiweißstoffe enthaltenden Wasser ab, überläßt es zum Auskrystallisieren des Stearins bei 0° 1—2 Monate der Ruhe, filtriert und bewahrt das besonders für Gerbezwecke sehr gesuchte Öl, da es leicht oxydabel ist, in vollgefüllten, gutgeschlossenen Gefäßen auf. Man erhält so mit den Buchstaben A—D bezeichnete hellste bis dunkelste Öle, die häufig noch durch Dämpfen, Ausfrieren und Abpressen, Bleichen im Sonnenlicht, seltener auf chemischem Wege gereinigt und je nach der Reinheit als Leuchtöle, zusammen mit Paraffin und Graphit als Schmiermittel, in der Lederindustrie, als Leinölersatz, in den Stahlwerken beim Tempern und in der Seifenfabrikation Verwendung finden. Die Preßrückstände des gefrorenen Öles (Foots) dienen als Talgersatzmittel in der Seifenindustrie, die Fischpreßrückstände (Scrap) mit 8% N und 8,5% P_2O_5 als Düngemittel. **(H. Pietrusky, Seifens.-Ztg. 1905, 340 ff.)**

Es sei erwähnt, daß im Jahre 1902 100 kg Sprotten 2,80 kosteten, und 10 kg Öl sowie 35 kg Guano im Gesamtwert von 8,80 M. lieferten. **(Henseval, Chem. Rev. 10, 204.)**

Über die Gewinnung des japanischen Fischöles, des Fisch- und Sardellentranes und die Einführung der Produkte in die Lederfabrikation finden sich die ersten Angaben von **W. Eitner** in **Gerber 1885, 124.**

Über die vielfachen Verwendungsarten der echten Fischöle (nicht der Trane) für Malerfarben, Lederappreturen, wetter- und hitzebeständige Anstrichfarben (mit Bleiglätte als Pigment für Schornsteine und Kesselwände), japanische Lackwaren usw. siehe **M. Toch,** Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1912, 14.**

Zum Abscheiden und Raffinieren von Fischöl behandelt man es unter 100° in Gegenwart von Wasser mit einem inaktivem Gas. **(A. P. 1 368 148.)**

Eine Anlage zur Behandlung des Fischöles mit Ozon wird in **A. P. 1 425 803** beschrieben.

323. Trandesodorierung durch Hydrierung, Chlorierung usw.

Nach **G. Hauser, Seifens.-Ztg. 1912, 363** rührt der Trangeruch von niederen Fettsäuren und Aminen her, die zum Teil in das Glycerinwasser gehen und hier durch gebrannten Kalk als Oberflächenschaum abgeschieden werden können, während ein Teil in den rohen Fettsäuren verbleibt und durch kurze Behandlung mit 120° warmer, konzentrierter Schwefelsäure zum größten Teil entfernt werden kann. Die beste Methode zur Erzielung weißer, völlig geruchloser Fettsäuren aus Tran ist die moderne Fettspaltung und fraktionierte Destillation der niederen Fettsäuren. Doch erwähnt der Verfasser, daß auch bei genauester Arbeit oft noch ein schwacher Geruch übrigbleibt, den man dann mit Mirbanöl oder einem Lavendel-Citronellölgemisch überdeckt. Die Spaltung, bei der man sich zweckmäßig der Sulfurierungsmethode **[343]** bedient, bezweckt in erster Linie die Entfernung der stark riechenden Amine und der niederen Fettsäuren.

Entgegen dieser Ansicht wird der anhaftende üble Geruch der Trane nicht durch Amine hervorgebracht, sondern durch Oxydationsprodukte einer stark ungesättigten Fettsäure, der Klupanodonsäure $C_{18}H_{28}O_2$, die vier Doppelbindungen besitzt und deren aldehydartige Oxydationsprodukte sich zwar vorübergehend entfernen lassen, im übrigen sich aber immer wieder neu bilden, so daß der Tran auch in der fertigen Seife noch seinen üblen Geruch zeigt und diesen sogar auf die Wäsche überträgt. Um demnach Tran wirksam, geruchlos zu machen, müssen diese Doppelbindungen nach **F. Goldschmidt, Seifens.-Ztg. 1912, 521** abgesättigt werden, und dies geschieht am besten nach einem der neueren Reduktionsverfahren, die sich der kolloidalen Edelmetalle als Kontaktsubstanzen bedienen. Siehe **D. R. P. 236 488** und **[379].**

Zur Herstellung der Klupanodonsäure isoliert man sie aus dem Tranfettsäuregemisch über ihr Oktobromid, das man dann bei Gegenwart eines neutralen Lösungsmittels mit Zinkstaub entbromt. Die Säure ist leicht als Produkt mit der Jodzahl 360 gewinnbar. **(D. R. P. 266 350.)**

Ein Verfahren der Geruchlosmachung und zugleich Härtung von Tran durch Hydrierung ist in **E. P. 72/1912** beschrieben. **[379].**

Nach **Norw. P. 34 401** werden die den Trangeruch bedingenden ungesättigten Fettsäuren zuerst partiell zu weniger stark ungesättigten hydriert, die man dann durch Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre polymerisiert und so unschädlich macht, worauf man das Tranöl schließlich mit Wasserdampf wie üblich reinigt.

Nach einem von **W. P. Schuck** angegebenen Verfahren kann man fette Öle durch Behandlung mit Wasserstoff viel haltbarer desodorieren als bei Einwirkung von Wasserdampf. Die Methode eignet sich besonders zur Reinigung von Fischölen und Bibergeil. **(Zentr.-Bl. 1919, II, 773.)**

Zum Geruchlosmachen von Tran versetzt man 100 kg des Rohproduktes nach **D. R. P. 110 791** mit einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von 2—4% Alaun und behandelt mit Dampf von 108—110°. Die übelriechenden Stoffe werden auf diese Weise gespalten und teils durch den Dampf fortgeführt, teils als Leimmasse abgeschieden. Nach mehrstündigem Durchleiten, wobei eine Kondensation von Wasserdampf vermieden werden soll, wird der Dampf abgesperrt und es erfolgt eine Trennung des Tranes von der Alaunlösung. Der Tran wird abgelassen und bei 80° geklärt.

Oder man vermischt den Tran mit der entsprechenden Menge eines Reinigungsöles, das aus einer Auflösung von fettsaurem Eisen in Tran oder einem anderen Öl besteht. **(D. R. P. 64 136.)**

Zur Geruchlosmachung von Fischöl setzt man es in einem geeigneten Apparat unter Rühren in einer Wasserstoffatmosphäre der Einwirkung von elektrischen Glimmentladungen aus. **(D. R. P. 169 410.)** — Vgl. **A. P. 1 425 803** in **[822]**.

Zum Reinigen und Geruchlosmachen von Tran soll sich nach **D. R. P. 202 576** die Behandlung mit überhitztem Wasserdampf bei Gegenwart von Knochenkohle und Kreide im Vakuum bewährt haben.

Nach **D. R. P. 230 123** werden Tranfettsäuren in der Weise geruchlos gemacht, daß man sie zunächst durch Auskochen mit säurehaltigem Wasser vorreinigt und sie sodann bei etwa 260° durch Einleiten eines indifferenten Gasstromes von den übelriechenden Gasen leichtflüssiger Fettsäuren befreit. Nach ca. 3 Stunden destilliert man bei ca. 290° die Fettsäuren in üblicher Weise ab. Der Verlust an Fettsäuren beträgt etwa $1^1/_2$%. Die erhaltenen Produkte sind bleibend geruchlos und bedeutend härter als die bisher aus Tran hergestellten.

Ein Verfahren zum Geruchlosmachen von Ölen und Fetten durch Behandlung mit Dampf im Gegenstrom ist in **D. R. P. 322 347** beschrieben.

Während der Gewinnung oder Reinigung von Tran oder Fischölen behandelt man das Gut bei niedriger Temperatur unter gewöhnlichem Druck und bei Gegenwart großer Waschwassermengen mit einem indifferenten Gas. **(Norw. P. 32 805.)**

Zur Reinigung von Tran oder Fischölen behandelt man das Material bei Gegenwart großer Wassermengen, die die Reinigung bewirken, unter verringertem Druck bei niedriger Temperatur mit strömendem Wasserdampf. **(Norw. P. 32 735.)**

Um Fischöle oder Trane geruchlos zu machen, erhitzt man das Rohmaterial unter Zusatz von 1,5% Ätzkalk (Erdalkalioxyde, -hydroxyde) 6 Stunden bei normalem Druck auf 210°, kühlt dann auf 150° ab, behandelt während 2 Stunden mit strömenden Wasserdampf und entfernt so die ungesättigten Fettsäuren und mit ihnen die Geruchsbildner. **(D. R. P. 294 136.)**

Zur Gewinnung von hellem, fast geruchlosem Tran erhitzt man das vom Eiweiß befreite Rohprodukt im geschlossenen Gefäß mehrere Stunden auf 250—300° und unterzieht das Produkt dann, um noch anhaftende niedere Fettsäuren zu entfernen, einer Nachreinigung durch Waschen oder Dämpfen. **(D. R. P. 294 778.)**

Nach **Dän. P. 16 698/1912** erhält man durch Behandlung von Walfischtran oder Heringsöl mit unterchloriger Säure oder Natriumhypochlorit ein geruchloses Gemenge von unveränderten Fettsäuren, Seife, Kochsalzlösung und einem Additionsprodukt ungesättigter Tranfettsäuren mit Hypochlorit. Die Kochsalzlösung wird abgezogen und aus den übrigen Bestandteilen wird eine Seife hergestellt, die zur Überdeckung des noch vorhandenen schwachen Geruches einen Zusatz von etwas Nitrobenzol erhält.

Zum Geruchlosmachen von Tran kann man nach **Farbe und Lack 1912, 294** auch Chlorkalk verwenden, den man in der Menge von 100 g in 4,5 l Tran einrührt, worauf man Salzsäure zusetzt, das Ganze kräftig durchschüttelt, absitzen läßt und den abgezogenen Tran, nachdem man ihn evtl. noch einmal mit gepulvertem, gebranntem Kalk geschüttelt hat, nach einigen Tagen abzieht.

Zum Geruchlosmachen von Tranen oder anderen Fetten, Ölen, Wachsen oder Fettsäuren behandelt man die durch Spaltung der Neutralfette erhaltenen Stoffe, z. B. bei 50° mit Chlor bis zur Gewichtszunahme von 25%, spaltet dann durch Erhitzen auf 250° bei Abwesenheit von Wasser das Chlor unter Zusatz von festen salzsäurebindenden Stoffen ab, setzt wenn die Salzsäure entwichen bzw. gebunden ist, den Apparat unter ein Vakuum von etwa 100 mm und treibt mit überhitztem Dampf den Blaseninhalt über. Man erhält so speziell aus Tran gelblichweiße, geruchlose, halbfeste Seifenausgangsmaterialien. **(D. R. P. 317 448.)**

Nach **Ubbelohde-Goldschmidt**, „Technologie der Fette, III. Bd., S. 547" ist das **Engelhardt**sche Verfahren der Beseitigung des Trangeruches aus Fettsäuren, das darin besteht, daß man die Fettsäuren zunächst destilliert und dann unter starkem Rühren hoch erhitzt, um die Riechstoffe zu zerstören, immer noch die einfachste und geeignetste Methode.

324. Trandesodorierung mit Säuren.

Nach **D. R. P. 162 638** erhitzt man Fischfette zur Desodorierung mit mindestens 20% konzentrierter Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,84 auf etwa 30—35° und entfernt aus der Masse durch Auswaschen mit Wasser die wasserlöslichen geruchlosen Salze, in welche die übelriechenden Amine (s. vorst. Kap.) durch diese Behandlung übergeführt werden.

Um mit Sicherheit Trane geruchlos zu erhalten unterwirft man das Rohmaterial nach gründlicher mechanischer und chemischer Reinigung einem teilweisen Desodorierungsverfahren mit 50—60grädiger Schwefelsäure und Aluminiumsulfat und spaltet das Fett dann möglichst weitgehend. Der erhaltenen Fettsäuren werden nach sorgfältiger Trocknung und Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure, mit Wasser gekocht, wobei die Sulfogruppen durch Oxygruppen ersetzt werden; die so erhaltenen Oxyfettsäuren werden nach Zusatz von etwas Fullererde filtriert und dann destilliert. Aus dem mit etwas stark verdünnter Säure und Wasser gewaschenem Destillat gewinnt man durch Pressen Stearin- und Ölsäure. Der Retortenrückstand wird sulfuriert, das Produkt mit Wasser zerlegt, erschöpfend ausgewaschen und abermals destilliert. Nach einem

anderen ebenfalls von **C. K. Keutgen** zitierten Verfahren leitet man durch die gründlich vorgereinigten auf 150—250° erhitzten Trane Kohlensäure, die die übelriechenden Körper mit sich nimmt und erhält so gelblichweiße Produkte, deren Titer zwischen 22 und 38 schwankt und die den gekochten oder polymerisierten Ölen gleichen. In ähnlicher Weise werden die Abfallwollfette, Soapstocks und Leimlederabfälle verarbeitet. **(Seifens.-Ztg. 42, 552, 573, 594 u. 617.)**

Oder man verrührt zur Geruchsverbesserung von Tran und Tranfettsäuren die Fettstoffe mit 20—50% ihres Gewichtes einer Sulfosäure des Benzols oder seiner Homologen in mineralsaurer Lösung, wäscht das Gemisch nach einigen Stunden der Ruhe mit Wasser aus und destilliert das von den löslich gewordenen Verunreinigungen nebst der überschüssigen Sulfosäure befreite Produkt direkt oder mit Wasserdampf. Das Verfahren beruht nicht auf der Methode der **Twitchell**schen Fettspaltung **[346]**, bei dem übrigens nicht einfache Benzolsulfosäuren, sondern Benzololeinsulfosäuren oder Naphthalinoleinsulfosäuren verwendet werden. Man erhält so Fettstoffe, die Seifen liefern, die auch bei monatelanger Lagerung ebenso, wie die mit ihnen gewaschene Wäsche frei von jedem unangenehmen Geruch bleiben. **(D. R. P. 250 305.)**

Zur Desodorierung von Tran oder Fischölen sulfiert man sie in Gegenwart von Harzen. Der Eigengeruch der aus den so erhaltenen Fettsäuren hergestellten Seifen läßt sich durch Zusatz geeigneter Riechstoffe verdecken. **(D. R. P. Anm. H. 59 183, Kl. 23 d.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens erhitzt man zunächst 10 000 Tl. der Tranfettsäure indirekt, zur Verdampfung des in ihr enthaltenen Wassers auf 110°, fügt dann 200 Tl. Fichtenharz hinzu, das man vorher zwecks besserer Verteilung mit 200 Tl. derselben Fettsäure zusammenschmilzt und läßt nun 1500 Tl. konzentrierte Schwefelsäure unter Rühren einfließen, wobei 125° nicht überschritten werden sollen. Man rührt dann so lange, bis keine schweflige Säure mehr entweicht, läßt das auf etwa 80° abgekühlte Reaktionsgemisch in 3000—5000 Tl. Wasser fließen, kocht 10 Stunden, zieht das saure Wasser ab, kocht mit derselben Menge frischen Wassers noch einmal 10 Stunden, trennt die erhaltene sehr starke Emulsion mit konzentrierter Kochsalzlösung, neutralisiert die abgetrennte Fettsäure (Methylorange als Indikator) mittels sodahaltiger Kochsalzlösung, trocknet die gewonnene stark wasserhaltige Fettsäure bei 110° und destilliert sie im Vakuum mit überhitztem Wasserdampf. **(D. R. P. 281 375.)**

Zur Geruchverbesserung von Tranfettsäuren destilliert man sie in einem Gasstrom schwefliger Säure und erhält so ein Produkt, das selbst und auch in Form der aus ihm hergestellten Seifen geruchlos bleibt, wie Versuche ergaben, die über ein Jahr lang ausgedehnt wurden. **(D. R. P. 283 216.)**

Zur Geruchverbesserung von Tran destilliert man ihn mit 5% höherer Fettsäuren, die man durch Zerlegung von Fetten oder aus deren Tran selbst gewinnt, zusammen bei so niedriger Temperatur (etwa 216°) im hohen Vakuum, daß im wesentlichen nur die mit den Geruchstoffen beladenen, im Tran vorhanden gewesenen flüchtigen Säuren übergehen. Es gelingt so, mit nur wenigen Prozenten an zugesetzten höheren Fettsäuren einen fast geruchlosen, in seinen guten Eigenschaften jedoch nicht beeinträchtigten, reinen, hellen Tran zu erhalten. **(D. R. P. 271 060.)**

Nach **G. Hauser** lassen sich ohne erhebliche Verluste tadellose weiße, völlig geruchlose Fettsäuren aus Tranen nur durch Fettspaltung mit starker Schwefelsäure erhalten. Die den Geruch bedingenden niederen Fettsäuren (Butter-, Valerian-, Capronsäure usw.) ebenso wie die stickstoffhaltigen Verbindungen gehen dann zum Teil in das Glycerinwasser über und werden aus ihm durch Zusatz von gebranntem Kalk als Oberflächenschaum zur Abscheidung gebracht bzw. sie bleiben im Rückstand der Destillation der Spaltungsfettsäuren. **(Seifens.-Ztg. 39, 363.)**

325. Lebertran und -ersatz.

Zum Unterschied vom Fischtran, der durch Ausschmelzen des Specks großer Seetiere gewonnen wird und im Norden vielfach als Nahrungsmittel, sonst industriellen Zwecken dient, ist der Lebertran das Fett der Leber vom Dorsch (oder vom Haifisch) und wird aus ihr durch Ausschmelzen mit Dampf als helles, öliges Präparat gewonnen. Der blanke Lebertran resultiert, wenn man das Fett aus den Lebern an der Sonne freiwillig ausfließen läßt. Verarbeitet man Lebern, die längere Zeit gelagert haben, so erhält man in geringerer Ausbeute den braunen Lebertran.

Zur Herstellung von Lebertran wäscht man die frischen Fischlebern nach **Techn. Rundsch. 1906, 469** und erwärmt sie in diesem, von anhaftenden Blutteilen gereinigten Zustande nach der Zerkleinerung in Extrakteuren auf etwa 50°, wobei der Tran ausläuft und sich unter den Siebböden der Gefäße sammelt. Die Rückstände werden zur Düngermehlfabrikation verarbeitet, während man den Tran zur Abscheidung des Stearins auf niedrige Temperatur abkühlt und ihn filtriert, wodurch er in verwendungsfähige Form gebracht wird.

Zur Gewinnung des Lebertrans erwärmt man die von der Gallenblase und allen Fremdkörpern befreiten, mit Wasser gewaschenen Lebern mit 20% Wasser im direkten Dampf während 40 Minuten auf 70—75°, schöpft nach einer halben Stunde ruhigen Stehens der öligen Masse den Tran ab, wäscht ihn mehrmals mit 50° warmem Wasser, kühlt ihn dann in vom Wasser befreiten Zustande in geschlossenen Behältern ab und trennt schließlich den reinen Lebertran von dem auskrystallisierten Stearin. Einzelheiten und die zahlreichen Konstanten der Lebertrane verschiedener Fischarten bringen **Haenseval** und **Huvart** in **Chem. Rev. 1907, 191.**

Den Medizinallebertran gewinnt man durch einfaches Einlegen der Lebern des Dorsches in große mehrere 1000 Lebern fassende Bottiche, Abzapfen des ausgeflossenen Tranes nach 24 bis

28 Stunden, Filtrieren und Abkühlen auf — 15°, so daß sich das Stearin ausscheidet, worauf man den Tran in Blechbüchsen abgießt. Die norwegische Tranproduktion betrug 1914 120 000 hl und hatte einen Wert von 5,5 Millionen Kronen. **(Offerdahl, Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, III, 4.)**

Um zu verhindern, daß beim Ausschmelzen der Dorschlebern Oxydation der Tranfettsäure zu Oxyfettsäuren stattfindet, wodurch der Lebertran den eigentümlichen Geschmack erhält, verdrängt man die Luft in den Schmelzgefäßen während des Prozesses und dann weiter bis zum Erkalten der ausgeschmolzenen Masse durch Wasserstoff oder Kohlensäure. **(D. R. P. 58 008.)**

Die elektrolytische Gewinnung von Dorschlebertran ist in **Zeitschr. f. Öl- u. Fettind. 1921, 766** beschrieben.

Zur Geschmacksverbesserung von Lebertran, Ricinusöl und anderen Fetten reichert man sie mit Glycerin an. Man erhitzt also die Fettstoffe in Gegenwart von Metalloxydkatalysatoren (Tonerde, Titanoxyd oder Tonerde) mit Glycerin und erhält so neue Verbindungen mit den ursprünglichen Triglyceriden, die kaum mehr Eigengeschmack besitzen. **(D. R. P. 277 641.)**

In **Pharm. Ztg. 59, 92** gibt **K. Tschanter** Anhaltspunkte zur Bereitung haltbaren Jodeisenlebertrans.

In Scotts Emulsion ermittelten **C. Mannich** und **L. Schwedes** neben 38,4 g Lebertran, 40,4 g bei 100° flüchtige Stoffe, 3,4 g Alkohol, 2,115 g Asche und 0,9 g Phosphorsäure, entstanden aus den Hypophosphiten. **(Apoth.-Ztg. 28, 874.)**

Zur Herstellung einer Lebertranemulsion emulgiert man in einer geräumigen Flasche 500 Tl. Lebertran, 5 Tl. Tragant, 5 Tl. Gummiarabicum, eine wässerige Lösung von 1 Tl. weißem Leim und 300 Tl. Wasser durch 5 Minuten langes kräftiges Schütteln. Dann setzt man eine Lösung von 5 Tl. unterphosphorigsauerem Kalk in 100 Tl. Zimtwasser, 84 Tl. Zuckersirup und einige Tropfen Benzaldehyd zu. Nach einigen Stunden wird noch einmal kräftig durchgeschüttelt. **(Pharm. Zentrh. 1910, 172.)** Nach **O. Richter, Apoth.-Ztg. 1912, 213** wird das Tragant-Gummigemisch, ehe man den Lebertran zugibt, vorteilhaft mit Glycerin angerieben.

Über Herstellung einer haltbaren Lebertranemulsion siehe auch **Farbe und Lack 1912, 198.** — Vgl. **[885].**

Nach **Ö. P. Anm. 700/1907** wird als Emulgiermittel für Lebertran entölter oder von Xanthinbasen befreiter Kakao im Gemenge mit Eiern u. dgl. verwendet; man formt die Masse in Stücke und trocknet sie im Vakuum.

Zur Herstellung eines Lebertranpräparates mit Hühnereigelb verarbeitet man nach **Techn. Rundsch. 1912, 225** je 20 Tl. Gummi arabicum und Tragantpulver mit 200 Tl. Glycerin und 100 Tl. frischem Eigelb zu einer gleichmäßigen Masse und verrührt diese mit einem geschüttelten Gemenge von 800 Tl. Medizinallebertran und 600 Tl. weißem Zuckersirup. Schließlich folgt noch ein Zusatz von 200 Tl. Calciumhypophosphat gelöst in 100 Tl. Wasser und zur Verbesserung des Geschmackes ein Gemenge von je 3 Tl. künstlichem Bittermandel-, Gaultheria- und Zimtöl, 5 Tl. Pfefferminzöl und 10 Tl. Vanilletinktur. Das Ganze wird in einer Emulgiermaschine vermischt.

Ein anderes Lebertranpräparat erhält man nach **Techn. Rundsch. 1912, 239** aus ähnlichen Materialien unter Zusatz von unterphosphorsaurem Calcium und unterphosphorsaurem Natrium als leicht assimilierbare phosphorsaure Salze. Vgl. **Schabad, Zeitschr. f. klin. Med. 1910, Nr. 5 u. 6.**

Zur Herstellung leicht emulgierbarer Öle, die einen hervorragend wirksamen Lebertranersatz bilden, röstet man jodhaltige Meeresalgen mit festem Standort und mischt das Röstprodukt zweckmäßig unter Zusatz von etwas Sprit, der später wieder verdampft werden kann, mit 90 Tl. fettem Öl. Die Algen nehmen gewisse ölige Pflanzenstoffe auf und man erhält ein leichtverdauliches, nußartig schmeckendes, wie Lebertran emulgierbares Präparat, das unter dem Namen Fucol bekannt ist. **(D. R. P. 157 292.)** Vgl. **Pharm. Ztg. 1904, 69.**

Zur Herstellung leicht emulgierbarer Fette setzt man den Fettstoffen alkoholische oder ätherische Auszüge aus phosphorhaltigen Stoffen des Pflanzen- und Tierreiches (Eidotter, Gehirn, Leber, Milz, Maiskeime) im Gemenge mit Brom oder Jod zu und erhitzt das Ganze bis zur Vertreibung des Lösungmittels. Man extrahiert z. B. 300 getrocknete Eidotter erschöpfend mit Chloroform, destilliert dieses bis auf 1 l ab, setzt 2,5 g Jod oder 0,2 g Brom zu und verrührt diesen Auszug mit 10 g Arachisöl. Nach Abdestillierung des Chloroforms erhält man so einen Lebertranersatz, der auch für technische und Arzneimittelzwecke verwendbar ist. **(D. R. P. 175 381.)**

Der Lebertranersatz Fischol besteht aus Faex medicinale, Calcium glycerophosphoricum, Vitellum Ovi, Extractum Fuci titratum, Saccharum lactis und album. **(Pharm. Ztg. 1917, 112.)**

326. Wollfett, Abscheidung aus Wollwaschwässern. — Cockle- und Pferdehautfett.

Deutschl. Lanolin (Vaselin) 1/2 1914 E.: 6357; A.: 12256 dz.

Donath, V. E. und B. M. Margosches, Das Wollfett und seine Gewinnung. 1901.

Über die Gewinnung und Verwendung des Wollfettes siehe die allgemeinen Angaben von **Frensch** in **Seifens.-Ztg. 1920, 606** und die Betriebsmitteilungen von **Hartmann, ebd.** S. 868 und 1921, 42.

Die moderne Wollfettfabrikation beschreibt **E. Wolff** in **Chem.-Ztg. 1923, 59.**

Das Wollfett wird, seit man seine praktische Verwendbarkeit zur Gewinnung kosmetischer Präparate erkannt hat (das Wollfett wird sehr leicht von der Haut absorbiert), aus den Wollwaschwässern technisch gewonnen. Ursprünglich begnügte man sich mit dem Eindampfen

der Lösungen zwecks Gewinnung der Pottasche beim Calcinieren des Eindampfrückstandes, erst später wurde das Fett Haupt- und das Kali Nebenprodukt.

Zur Fabrikation von Lanolin befreit man die rohe Schafwolle, die zwischen 6 und 35% Wollfett enthält, zunächst durch Waschen mit Wasser von dem der Hauptsache nach aus Kalisalzen bestehenden Wollschweiß und extrahiert dann erst das Wollfett durch Waschen mit Seifenlösungen, die man durch Mineralsäuren oder Erdalkalisalze zersetzt. Je nach der Arbeitsweise gewinnt man direkt weiterverarbeitbare Fettsäure- oder Kalkseifenkuchen, letztere müssen durch Säuren zerlegt werden. Aus dem so gewonnenen 10—60% Lanolin enthaltendem Wollfett trennt man nun durch Überführung in die unlösliche Calcium-, Barium- oder Magnesiumseife die verseifbaren Anteile ab und extrahiert das Lanolin aus diesen Seifen mit Aceton, bzw. zerlegt sie durch Säuren und reinigt die erhaltenen schwarzbraunen Fettsäuren (Palmitin-, Cerotin-, neben weniger Stearin-, Butter- und Ölsäure usw.) durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf. Durch Abpressen trennt man das feste Wollfettstearin von dem flüssigen Wollfettolein und reinigt das schließlich resultierende Lanolin durch wiederholte Behandlung mit Bleicherde und schließlich mit Entfärbungskohle. In **Seifens.-Ztg. 42, 929** u. **950** bringt **B. Lach** zum Schluß die Kalkulation einer Anlage zur jährlichen Verarbeitung von 4500 dz Wollfett, die mit 25% Reingewinn arbeitet. Vgl.: **Seifenfabr. 35, 693** u. **714**, woselbst **J. Marcusson** die zur Aufarbeitung des rohen Wollfettes verwendeten Verfahren und die aus ihm erhaltenen Produkte bespricht.

Das in den Wollwaschwässern enthaltene Wollfett ist in ihnen mit Seifen verunreinigt als Emulsion vorhanden, die bei 60° sich selbst überlassen zur freiwilligen Trennung von der nicht fetten Flüssigkeit je nach der Menge der die Emulsionierung bewirkenden Seifen Stunden bis Wochen braucht. Man fällt daher alle Seifen entweder mit Kalk oder Calciumchlorid oder mit Säuren aus, wobei allerdings die Gewinnung des Fettes aus den Kalkseifen eine kostspielige Extraktion erfordert; auch die Fettsäuren sind wegen ihrer hohen Löslichkeit im Wollfett nur schwer entfernbar. Am besten gewinnt man das Wollfett daher aus den Waschwässern nicht durch chemische, sondern durch mechanische Mittel, so vor allem durch Zentrifugierung in besonderen Apparaten, in denen man aus den 60° warmen, 1,55% Wollfett enthaltenden Waschwässern 1,45% als lichtgelbes, leicht weiter reinigbares, wasserarmes Produkt gewinnen kann. **(E. Ayres, Metallurg. Chem. Eng. 1916, 317.)**

Verfahren und Vorrichtung zur unmittelbaren Gewinnung von Wollfett aus Wollwaschwässern sind in **D. R. P. 340 473** beschrieben.

Zur Gewinnung von Wollfett dampft man die Wollwaschflüssigkeit nach **D. R. P. 113 894** auf $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ ihres Volumens ein und erzielt so eine derartige Dichtigkeit des Lanolins, daß seine Trennung von der Alkalilösung auf mechanischem Wege (durch Zentrifugieren) möglich ist. Das Fett wird wie üblich auf Lanolin verarbeitet, die Alkalilösung durch Calcinieren auf Pottasche.

Zur Gewinnung des Fettes aus Wollwaschwässern konzentriert man diese Abwässer die in 4500 l 16 kg Pottasche und 32 kg Fett enthalten nach **Smith-Leach** in Mehrfach-Effektverdampfern, schleudert das Fett aus der konzentrierten Lösung ab und verascht die Kalisalzlösung. Nach dem Verfahren von **E. V. Chambers** reichert man besser die Flüssigkeiten durch mehrmaligen Gebrauch an und schleudert sie dann erst, wobei man das Fett in der Mitte der Centrifuge abschöpft, die von Sand und schweren Teilen befreite Seifenlösung solange wiederverwendet, bis sie 6—8% Kali enthält, und sie dann erst konzentriert. **(J. Soc. Chem. Ind. 35, 417.)**.

Nach älteren Methoden wurde die Ausfällung des Gesamtwoll- oder -walkfetten aus den Waschlaugen durch Zusatz verschiedener Mittel bewirkt, die entweder zur Bildung unlöslicher Seifen oder zur Abscheidung der freien Fettsäuren führten.

Nach einem von **W. C. T. Schäffer** schon im **London. Journ. 1856, 296** beschriebenen Verfahren werden die Seifwaschwasser, un aus ihnen die Fettsäuren zu erhalten, mit einer Lösung von schwefelsaurer Tonerde versetzt. Vgl. die Kalkmilchfällmethode von **Jeannency, Dingl. Journ. 142, 316.**

Über die Verarbeitung der Wollwaschwässer mit Baryt, siehe **Daudenart** und **Verbert, D. Ind.-Ztg. 1875, 98.**

Zur Gewinnung des Fettes aus Wollschweißwässern werden sie nach **A. P. 892 370** mit Stärke, Zucker oder Melasse versetzt und durch Durchblasen von Luft oder Dampf in Fettbrei und Zuckerkalilösung geschieden. Der Fettbrei wird abgeschöpft und in einer warmen Kammer auf Grund des verschiedenen spez. Gewichts der einzelnen Fettsorten getrennt, während die Zuckeralkalilösung durch Calcinieren in Pottasche übergeführt wird.

Zur Herstellung von geruchlosem Wollfett fällt man die Wollwaschwässer statt mit Mineralsäure mit schwefliger Säure, wodurch nicht nur die Fäulnis der Waschwässer verhindert, sondern auch die Zerstörung des aus dem Wollschweiß stammenden Schwefelwasserstoffes und die Bildung von unterschwefligsauren Salzen und Schwefel bewirkt wird. **(D. R. P. 55 056.)**

Oder man konzentriert die Wollwaschwässer, mischt den Rückstand mit saurem, phosphorsaurem Kalk oder einem anderen säurehaltigen saugend wirkenden Stoff, verdampft das Wasser durch Erhitzen und preßt das Wollfett aus der Masse aus. Die Rückstände dienen als Düngemittel. **(D. R. P. 66 754.)**

Siehe auch die älteren Verfahren zur Wollfettabscheidung und -reinigung in **D. R. P. 41 557, 43 615, 43 616** und **43 617.**

Über das vom Hauttalg oder Wollfett durch die Menge der unverseifbaren Bestandteile unterschiedene Cocklefett (43,1 % gegen nur 4,1 %), das bei gewissen Erkrankungen der Haut zur Abscheidung gelangt, siehe **H. R. Procter, Kollegium 1912, 686.**

Auch der beim Putzen der Pferde abfallende Staub enthält 15% eines lanolinartigen Körpers, den man durch Extraktion des durch Kämmen oder Bürsten der Tiere gewonnenen Hautmehles mit irgendeinem organischen Lösungsmittel erhält. Das stark cholesterinhaltige dunkelbraune Fett enthält nur sehr wenig freie Fettsäuren, die man durch kalte Behandlung mit wenig Soda entfernen kann, ferner einen bräunlichen Farbstoff; es zeigt einen schwachen an Honig erinnernden Geruch, der durch Behandlung mit Bleicherde und Knochenkohle beseitigt werden können. **(D. R. P. 312 825.)**

327. Wollfettaufarbeitung, Neutralverfahren.

Die Aufarbeitung des Wollfettes zur Gewinnung des damals zum ersten Male als Lanolin bezeichneten Endproduktes ist in **D. R. P. 22 516** beschrieben. Das abgeschiedene rohe Wollfett ist ein Gemisch, das neben unzersetzten Seifen, Schmutz- und Farbstoffen vor allem freie Fettsäuren enthält, die zum größten Teile der ungesättigten Reihe angehören. Ferner sind die einwertigen hochmolekularen aliphatischen Alkohole des Wollfettes, die man rein erhalten will, als Ester gesättigter Oxysäuren vorhanden, die man zuerst verseifen muß, ehe man extrahieren kann. Dabei ergibt sich die Schwierigkeit, das die Seifen der Ölsäure in den gewöhnlichen Extraktionsmitteln ebenfalls löslich sind, so daß man abermals untrennbare Gemische erhält. Nach einem in neuerer Zeit vorgeschlagenen Verfahren verfährt man dabei in der Weise, daß man die ungesättigten Fettsäuren zuerst durch Hydrogenisieren bei niederen Temperaturen bei Gegenwart eines Palladiumkatalysators oder nach der **Varrentrapp**schen Reaktion durch Schmelzen mit überschüssigen Ätzalkalien in gesättigte überführt. Man erhält in ersterem Falle das unter Druck verseifte Hydrierungsprodukt und extrahiert die erkaltete feste Masse. Aus dem Rückstande scheidet man die Fettsäure ab und destilliert sie im Vakuum mit überhitzem Wasserdampf. Jener Extrakt ergibt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels die Alkohole, die allerdings infolge der Hydrierung in ihren physikalischen Eigenschaften gegenüber den ursprünglichen einige Abweichungen zeigen. **(W. Schrauth, Seifens.-Ztg. 43, 437.)**

Die älteren Methoden der Rohwollfetttrennung sind entweder Aussalzungs- oder Fällungs- oder Verseifungsverfahren meist unter gleichzeitiger oder folgender Anwendung organischer Lösungsmittel. Auch ein Ausfrierprozeß soll zum Ziele führen.

Durch Abkühlung des geschmolzenen Wollfettes auf 35° und folgendes Abpressen oder Zentrifugieren erhält man das bei 25—29° schmelzende Cholanin und ferner das bei 37—38° schmelzende Cholepalmin, aus denen bei Wiederholung des Prozesses bei 40—45° noch das Cholecerin, ein wachsähnlicher, grünlichgelber Preßrückstand vom Schmelzpunkt 49—55° gewonnen wird. Letzteres Produkt bildet ein Wachssurrogat; das bei der Verseifung Fettsäuren ergebende Cholepalmin eignet sich zur Kerzen- und Seifenfabrikation und Cholanin bildet ein konsistentes Maschinenfett. Die Trennung der 3 Fettkörper wird wesentlich erleichtert, wenn man dem Rohfett geringe Mengen eines flüchtigen oder nichtflüchtigen Fettlösungsmittels (Kohlenwasserstoffe bzw. fette Öle oder Fettsäuren) zusetzt, die nicht den Zweck der fraktionierten Lösung erfüllen, sondern nur die Abscheidung der krystallisierbaren Fettkörper erleichtern sollen. **(D. R. P. 81 552.)**

Zur Trennung des Suinters in ein unter 4° schmelzendes reines neutrales Wollfett und Erdalkaliseifen bzw. hochschmelzende Wollfette schlämmt man die Wollwaschwasserrückstände mittels geklärten Wollwaschwassers oder mittels wässeriger Lösungen indifferenter Salze wie Kochsalz oder Calciumchlorid. **(D. R. P. 69 598.)**

Zur Gewinnung von Wollfett bedient man sich nach **D. R. P. 48 803** gleichzeitig eines fettlösenden Mittels (Benzin, Chloroform usw.) und einer Salzlösung (Kochsalz, Soda, Chlormagnesium, Natriumsulfat) und läßt diese beiden auf den Wollfettschlamm einwirken, so daß eine seifenfreie, neutrale Wollfettlösung erhalten wird, aus der man nach Abdestillieren des Lösungsmittels das Wollfett in fester Form gewinnt.

Zum Zerlegen von Wollfett löst man 100 kg des Rohproduktes nach Entfernung der freien Fettsäuren **(D. R. P. 163 254)** in 9 hl Benzin und erwärmt mit geglühter Knochenkohle 5—6 Stunden auf 50—60°. Die Kohle wird dann mit Benzin nachgewaschen, das letztere wird abdestilliert und es resultiert ein Fett, das nur sehr geringe Wasseraufnahmefähigkeit besitzt. Durch Extraktion der Knochenkohle mit Spiritus wird ein zähes, klebriges fettartiges Produkt erhalten, das so wasseraufnahmefähig ist, daß schon 2 Tl. genügen, um 98 Tl. Paraffinsalbe geeignet zu machen eine größere Wassermenge zu binden. Nach **Zusatz D. R. P. 178 804** läßt sich die Kohle statt mit Spiritus allein auch mit Benzin, dem 5—10% Spiritus von 95% beigesetzt sind, vollständig von den Lanogenen befreien. Dieses Verfahren ist auch zur Zerlegung wollfetthaltiger Produkte in einen Wasser leicht und einen Wasser schwer absorbierenden Teil verwendbar. **(D. R. P. 171 178.)** An Stelle des Wollfettes kann man nach dem weiteren Zusatzpatent auch wollfetthaltige Produkte z. B. Wollfettsäure in derselben Weise auf wasseraufnahmefähige Fettmischungen verarbeiten. **(D. R. P. 190 959).**

328. Wollfettaufarbeitung, saure, alkalische und Extraktionsmethoden.

Zur Gewinnung von reinem braunen Wollfett verseift man den Fettschlamm nach **D. R. P. 76 646** mit wässerigen Alkalien, emulgiert die verseifte Masse mit Benzin und setzt konzentrierte Schwefelsäure in der Menge von 2—3% des angewendeten Fettschlammes zu. Nach wenigen

Minuten trennt sich die Masse in eine überstehende Lösung von reinem Wollfett in Benzin, die man von der Schmutzmasse am Boden abzieht und deren Rückstand nach Verdunstung des Lösungsmittels das braune Wollfett des Handels bildet. Der Prozeß kann auch mit unverseiftem Schlamm vorgenommen werden, doch bleibt die Benzinschicht dann nicht klar und ist auch durch Filtration nicht vollständig klärbar.

Zur Herstellung von hellem Wollfett vermischt man nach **D. R. P. 76 381** eine Lösung von Wollfett in Benzin mit Phosphorsäure, Gerbsäure oder Essigsäure und etwa 2% des angewendeten Benzins an Alkohol. Dann läßt man absitzen, zieht die helle, gelbe das Fett enthaltende Benzinlösung von den Leim- und Eiweißstoffen ab, behandelt sie evtl. zur Neutralisierung der freien Fettsäuren mit wässerigen Alkalien, setzt zur Trennung der Schichten etwas Alkohol zu und arbeitet die Benzin-Wollfettlösung wie üblich auf.

Nach **D. R. P. 86 707** erhitzt man zur Herstellung von hellem Wollfett die Lösung des rohen Wollfettes in Benzin mit 3—4% der Fettmenge sirupöser Phosphorsäure so lange, bis ein an den Wandungen festhaftender, braunschwarzer, pechartiger Niederschlag entsteht und die Lösung hellweingelb wird. Nach 1—2 Stunden ist dies der Fall, man läßt noch einige Zeit stehen, gießt die klare, weingelbe Lösung ab, wäscht sie zur Entfernung der letzten Phosphorsäurereste mit Wasser, trennt die beiden Flüssigkeiten und dampft bis zur Fettkonsistenz ein.

Oder man führt das Wollfett zur völligen Verseifung mit siedendem Wasser und Sodalösung in eine Emulsion über, läßt die Flüssigkeit nach genügender Verdünnung sich absetzen, entfernt die schwimmenden nicht verseifbaren, zur Wachsersatzfabrikation dienenden Cholesterine und fällt aus der Emulsion mit verdünnter Säure das zur Herstellung heller Seifen verwendbare Fettprodukt aus. **(D. R. P. 56 868.)**

Zur Verseifung des Wollfettes digeriert man es bei mäßiger Temperatur mit wässeriger Alkalilösung bis die aus einer Probe freigelegte Fettsäure, die der Verseifungszahl des Wollfettes entsprechende Säurezahl ergibt. **(D. R. P. 324 667.)**

Um Wollfett zu reinigen behandelt man es nach **D. R. P. 77 831** mit 10% Harz in alkalischer Lösung, dann setzt man gesättigte Kochsalzlösung zu und kocht, läßt absitzen und trennt das Wasser ab, das den größten Teil der Verunreinigungen enthält. Das zurückbleibende Fett wird zunächst mit frischem Salzwasser gewaschen, dann entfernt man dieses, löst die geringe Menge gebildeter Seife in salzfreiem Wasser und erhält nach der schließlichen Verseifung der freien Fettsäuren mit Alkali und Lösung auch dieser Seife das reine „Lanichol", das von der Oberfläche der Seifenlösung abgezogen werden kann.

Nach einem anderen Verfahren zur Reinigung von Wollfett bedient man sich des Essigesters als Lösungsmittel **(D. R. P. 79 181)**. Man verseift zunächst die in dem Wollfett enthaltenen Fettsäuren und fügt Essigäther zu, der das Fett löst, während die gebildete Seife in dem vorhandenen Wasser gelöst bleibt. Die Seifenlösung läßt man abfließen, wäscht die Wollfettlösung bei etwa 60° mit Sodalösung und destilliert schließlich den Essigäther ab.

Zur Gewinnung des Lanolins führt man die in den Wollwaschwässern gelösten Seifen durch lösliche Erdalkali- oder Schwermetalloxydsalze zunächst in fettsaure Verbindungen über und behandelt das erhaltene Gemisch der letzteren mit Wollfett, mit Aceton, das nur das Wollfett löst, während die fettsauren Salze und Verunreinigungen unlöslich bleiben. Man läßt dann absetzen, zieht die Fettlösung ab, entfernt das Aceton ganz oder zum Teil durch Abdestillieren und gewinnt so direkt oder nach entsprechender Abkühlung das reine Lanonin. Andere geeignete Lösungsmittel, die man auch vor der Behandlung mit jenen Salzen verwenden kann, sind Benzin, Benzol, Xylol, Toluol, Amylalkohol oder Schwefelkohlenstoff die Wollfett und Seifen lösen und nach Zusatz von Aceton ebenfalls die unlöslichen Seifen im Rückstand und das Wollfett in Lösung ergeben. Schließlich kann man auch Rohlanolin oder Handelswollfett durch Lösen in Aceton und folgende Behandlung mit den Salzen nach diesem Verfahren reinigen. **(D. R. P. 38 444.)**

Über Herstellung von Lanoglycerin und die Verarbeitung von Wollfett auf Grund des Prinzips, daß sich ein Teil der Fettsäuren in kaltem alkoholischen Ammoniak leicht löst, während das Lanoglycerin und die übrigen Fettsäuren schwer löslich sind, ferner daß sich ein Teil dieser schwerlöslichen Fettsäuren direkt oder in Form von Seife in Aceton schwer löst, während das Lanoglycerin in Aceton leicht löslich ist, siehe **D. R. P. 99 502.**

Zur Verseifung von Fettsäureestern besonders von Wollfett in der Kälte versetzt man die Lösung des Materiales in Benzol oder Äther mit Natriumalkoholat oder trägt metallisches Natrium (5—6%) in eine Lösung der Ester in Alkohol und den genannten Lösungsmitteln ein. Es läßt sich so das etwa 20stündige Erhitzen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge vermeiden, das sonst nötig war, um Wollfett aber auch Walrat oder chinesisches Wachs zu verseifen. **(D. R. P. 55 057.)**

Über die Herstellung von Lanoglycerin und über die Verarbeitung von Wollfett auf Fettsäuren siehe **D. R. P. 107 782.** Man verrührt das Wollfett nach diesem Verfahren mit der nötigen Menge verdünnter, etwa 20—30% Alkohol enthaltender Alkalien oder mit alkoholischem Ammoniak bei Wasserbadtemperatur und gewinnt so nach einiger Klärung eine unten stehende Seifenlösung, die nach Entfernung des Alkohols wie üblich auf Seifen oder Fettsäuren verarbeitet werden kann und ein obenstehendes Öl, das die unverseifbaren Bestandteile enthält. (Bei Verwendung von alkoholischem Ammoniak ist die Lagerung der Schichten eine umgekehrte.) Das Öl kocht man zur weiteren Reinigung mit der gleichen Menge konzentriertem alkoholischem Alkali am Rückflußkühler, destilliert den Alkohol ab, löst den Rückstand in Äther oder Benzin, filtriert und schüttelt das Filtrat mit Alkalilauge, Chlorcalciumlösung und schließlich mit Wasser aus,

um die Reste noch vorhandener Seifen zu entfernen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt das salbenartig erstarrende Lanoglycerin, das durch Behandlung mit Tierkohle in wasserheller bis schwefelgelblicher Farbe gewonnen wird.

Zur Gewinnung von neutralem Wollfett neben Seife und Cholesterin wird das Wollfett nach **D. R. P. 134 188** teilweise verseift, worauf man das neutrale Fett durch Kochsalz abscheidet und entfernt. Die aus Seife und Fettalkohol bestehende Schicht des Rückstandes wird mit Sprit und Benzol behandelt und dadurch in eine Seifen- und Cholesterinschicht zerlegt, die man trennt, worauf man das Lösungsmittel durch Destillation wiedergewinnt. Man kann so rohes braunes Wollfett oder auch das aus Wollwaschwässern erhaltene Produkt und überhaupt jedes andere ähnliche Fett verarbeiten, das unverseifbare Bestandteile enthält und gewinnt dann neben der reinen, gebrauchsfähigen Seife getrennt von ihr das weiße oder schwachgefärbte Handeslanolin und schließlich ebenfalls für sich ein als Schmiermittel verwendbares neutrales Wollfett.

Zur Verseifung des Wollfettes von der Verseifungszahl z. B. 126,3 behandelt man 20 Tl. des Rohmaterials mit 3 Tl. in 4—5 Tl. Wasser gelöstem Ätznatron im Wasserbade, bis eine Probe sich im Mörser zerkleinern läßt, extrahiert den unverseifbaren Teil dieses Seifenkörpers mit Äther, trocknet das zurückgebliebene, in Wasser lösliche Extraktionsgut, zersetzt es in wässeriger Lösung mit Salzsäure, extrahiert die ausgeschiedene Fettsäure mit Äther, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und erhält nach Entfernung des Äthers 80% vom Gewicht des Wollfettes eines talgartigen Fettsäurekuchens, der die Säurezahl 186,3 zeigt und keine Cholesterinreaktion gibt. **(D. R. P. 324 667.)** Nach dem Zusatzpatent extrahiert man aus dem rohen Verseifungsprodukt des Wollfettes mit Lösungsmitteln das Unverseifbare und behält als Rückstand eine auf Fettsäuren verarbeitbare oder in der Lack- oder Bohnermassenindustrie verwendbare Seife. **(D. R. P. 346 433.)**

329. Wollfettdestillation.

Bei der Destillation des Wollfettes mit überhitztem Wasserdampf erhält man zwischen 300 bis 310° ein Produkt, das nach dem Abscheiden der flüssigen Anteile eine weiße bis hellgelbe unter 45° erstarrende Salbe darstellt, die 16—33% unverseifbare Stoffe enthält und daneben feste freie Fettsäuren mit einem Schmelzpunkt von 44—47° und einem Molekulargewicht zwischen 258—267. Überdies sind flüssige Fettsäuren vorhanden, deren Molekulargewicht zwischen 270 bis 203 liegt. Dieses Salbenprodukt wird als Zusatzfett in der Seifenindustrie und bei der Fabrikation von konsistenter Fetten verwendet, bei denen der Gehalt an Kohlenwasserstoffen zulässig oder sogar erwünscht ist. Über 310° erhält man aus dem langsam abgekühlten Destillat nach dem hydraulischen Pressen und Umschmelzen das bei 45° schmelzende Wollfettstearin, der Hauptsache nach ein Gemenge fester Fettsäuren, die der Molekulargewichtsbestimmung nach zu schließen 20—26 Kohlenstoffatome enthalten. Die Wollfettstearine, in deren unverseifbaren Anteilen Cholesterin nicht nachweisbar ist, dienen in der Leder- und Treibriemenfabrikation als Einfettungsmittel, ferner zum Imprägnieren von wasserdichten Stoffen und Packpapier und schließlich zur Herstellung von Schlichtmassen für Webereizwecke. Als Kerzenmaterial sind sie unverwendbar. **(J. Marcusson und A. v. Skopnik, Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 31, 165.)** Vgl. **Borchers, Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 96.**

Auch zur Verhinderung des Schäumens der Rübenmaischen soll sich der Zusatz von Wollfett eignen. **(Kapale, Zeitschr. f. Spir.-Ind. 38, 66.)**

Um Wollfett in feste, für die Stearinfabrikation verwendbare Stoffe und zur Herstellung von zur Seifenerzeugung geeigneter Ölsäure zu zerlegen, erwärmt man es in besonderer Apparatur mit trockenen Alkalien auf 250—300°. Es werden bei diesem Vorgang zuerst die freien Fettsäuren als alkalische Seife gebunden, worauf die Zerlegung der neutralen Ester in die Fettsäuren und die zugehörigen Alkohole erfolgt. Letztere werden dann je nach der Dauer und der Höhe der Erhitzung mehr oder weniger weitgehend zu den zugehörigen Säuren oxydiert. Nach Beendigung der Reaktion kocht man die Masse mit der 3—5fachen Menge Wasser aus und gewinnt durch Abkühlung die Seifen und eine Mutterlauge, die durch Calcination auf Alkalicarbonat verarbeitet wird. Erstere werden wie üblich durch Säuren zersetzt, worauf man die Feststoffe von der Ölsäure abpreßt bzw. man unterwirft das obenauf schwimmende Rohprodukt der fraktionierten Destillation mit überhitztem Wasserdampf. **(D. R. P. 32 015.)**

Zur Gewinnung der Fettsäuren aus Wollfett erhitzt man es nach einer Angabe von **V. Buisine** mit Kalk unter 8 Atm. Druck, destilliert mit überhitztem Wasserdampf das Cholesterin ab und gewinnt aus der zurückbleibenden Kalkseife durch Zusatz von Salzsäure die Fettsäuren. In ähnlicher Weise lassen sich auch Wollwaschschlämme aufarbeiten. **(Jahr.-Ber. d. chem. Ges. 1882, 1071.)**

Ein Verfahren der fraktionierten Wollfettdestillation ist mit der zugehörigen Vorrichtung in **D. R. P. 73 379** beschrieben. Zuerst destillieren hellgelbe in der Kälte körnig erstarrende Fettsäuren, dann geht dunkelbraunes Cholesterin über. Die erste Hälfte des Destillates, ein niedrigschmelzendes, hellgelbes, in der Kälte verseifbares Produkt kann nach dem Umschmelzen (zwecks Entfernung des brenzligen Geruches) direkt zur Seifenherstellung dienen, und wird mit dem Namen Lanolein bezeichnet. Die zweite Hälfte bildet ein hochschmelzendes, schwarzbraunes Produkt, das als Rohcholesterin in der Vaselinlederfettbereitung statt des Ceresins Verwendung findet.

Bei der fraktionierten Destillation von Wollfett mischt man es mit 20% eines bei 300—400° siedenden Mineralöles und erhält dann bei der Destillation zuerst ein die Fettsäuren des Wollfettes enthaltendes, leicht verseifbares, hellgelbes Spinnöl und etwa die Hälfte der Masse als dunkelbraunen, weichen, zur Schmiermittelbereitung dienenden Fettrückstand. **(D. R. P. 91 082.)**

Vgl.: die Zerlegung des Wollfettes durch Destillation im Vakuum nach **D. R. P. 58 544** und **74 882.**

Zur Gewinnung reiner aliphatischer und cyclischer Wollfettalkohole destilliert man das bis zu einem Höchstgehalt von 15% von Neutralfetten befreite Wollfett unter Zuführung überhitzten Wasserdampfes im Vakuum und gewinnt so Alkohole, die nicht, wie es bisher der Fall war, nur Mischungen mit Neutralfett darstellen, sondern reine Produkte sind. Bei der folgenden Destillation erhält man darum auch bis in die höchsten Fraktionen unzersetzte Produkte. Man verfährt in der Weise, daß man zur Gewinnung des Alkoholrohgemisches das Material mit Kalk unter Druck weitgehend verseift oder mit alkoholischem Alkali arbeitet, in welchem Falle man die aus der Lanolinfabrikation resultierenden spiritushaltigen Rückstände verwendet. **(D. R. P 287 741.)**

330. Wollfettpräparate (Wollwachs), Wollfettersatz.

Zur Herstellung von höheren Fettsäuren und Wollwachs aus Wollfett verseift man das neutrale Wollfett nach **D. R. P. 55 110** mit alkoholischen Alkalien, löst das Seifengemisch in der eben hinreichenden Menge heißen Alkohols, verrührt mit der 6—8fachen Menge Benzin, Benzol oder Schwefelkohlenstoff und läßt die Emulsion sich absetzen. Die untere Schicht enthält die Seifen der niederen Fettsäuren, die obere Benzinschicht die Seifen der höheren Fettsäuren und das Cholesterinwachs. Erstere scheiden sich größtenteils schon beim Erkalten der abgezogenen Benzinschicht aus, den Rest entfernt man durch Lösen des Benzinabdampfrückstandes in heißem Alkohol und folgendes Abkühlen, so daß sich die Seifen der höheren Fettsäuren niederschlagen. Diese Seifen geben zerlegt spröde Fettsäuren vom Schmelzpunkt 75—79°. Das gewonnene Cholesterin ist ein gelblicher wachsartiger Stoff, der ebenso wie jene Fettsäuren ein wertvolles Kerzenmaterial darstellt.

Zur Abscheidung von Wollwachs aus Wollfett wird das Rohprodukt nach **D. R. P. 76 613** in Fuselöl gelöst, worauf man die Lösung abkühlt. Es findet schon wenige Grade unter dem Schmelzpunkt eine fortschreitende Abscheidung des Wollwachses statt, die man nach Belieben unterbrechen kann, wenn eine genügende Menge der festen Bestandteile zur Abscheidung gelangt ist. Das in Lösung befindliche Rohwollfett wird in üblicher Weise auf Lanolin verarbeitet.

Zur Herstellung von Fettmischungen löst man nach **D. R. P. 185 987** 200 kg eines leicht Wasser absorbierenden Wollfettes in 10—15 hl Benzin und läßt in der Wärme über geglühter Knochenkohle etwa 6 Stunden stehen. Die mit warmem Benzin abgespülte Kohle versetzt man nach Entfernung der ersten Lösung mit einer 10—15proz. Lösung des Fettes, das mit den in der Kohle verbliebenen Wollfetteilen angereichert werden soll. Dieses zugesetzte Fett entzieht ihr die in Benzin unlöslichen Bestandteile; man kann das Verfahren unter Erneuerung des Fettes so lange wiederholen, bis die Kohle keine Fettstoffe mehr abgibt.

Nach **W. Oelsner, Seifens.-Ztg. 1912, 477** verkocht man zur Herstellung eines billigen konsistenten Fettes, das sehr wasseraufnahmefähig ist, ein Gemenge von 30 kg Wollfett, 20 kg Harz, 10 kg Talg und 100 kg leichtem amerikanischen Spindelöl mit einer aus 18—20 kg Kalk erhaltenen Kalkmilch. Nach erfolgter Verseifung werden noch 100 kg Spindelöl partienweise zugegeben und evtl. auch noch einige Kilogramm Fettsäure, wenn die Masse keinen richtigen Verband eingegangen sein sollte. Die Kalkmilch soll frisch bereitet sein und ein evtl. Laugenzusatz darf höchstens so groß sein, daß nur das neben dem Kalk zur Verseifung nötige Laugenquantum in der Flüssigkeit vorhanden ist, damit eine neutrale Seife resultiert.

Nach **D. R. P. 234 502** werden fett- oder wachsartige Massen für die Firnis-, Lack-, Bohnermassen- und Anstrichfabrikation erhalten, wenn man beispielsweise 100 Tl. rohes oder neutrales Wollfett mit 10—15 Tl. frisch gelöschtem Kalkpulver einige Zeit offen auf 120° erhitzt. Man gießt aus und setzt die erstarrten Platten der Licht- und Lufteinwirkung aus. Die Oxydation kann durch Zusatz von Terpentinöl beschleunigt werden.

Zur Herstellung einer fett- und öllöslichen, trocknenden Masse aus dem unverseifbaren Wollfettbestandteil zwecks Gewinnung von Oberflächenüberzügen oder Imprägnierungsmitteln für Faserstoffe und Gewebe behandelt man ihn über seiner Schmelztemperatur mit Luft oder Sauerstoff zyeckmäßig unter gleichzeitiger Lichteinwirkung, wobei diese Oxydation auf der zu bohnernden oder zu lackierenden Fläche oder dem zu imprägnierenden Gewebe stattfinden kann. Gegenüber dem Produkt des **D. R. P. 234 502** besitzt das vorliegende den Vorzug der Neutralität, Aschefreiheit, der bedeutend leichteren Löslichkeit und der Eigenschaft, sich mit Wasser leicht zu emulsionieren und sogar kolloidale Lösungen zu geben. Man kann die Masse z. B. in Terpentinöl lösen, die zu behandelnde Fläche mit dieser Lösung bestreichen bzw. imprägnieren und nachträglich den Gegenstand an der Luft trocknen, um die Oxydation auf diese Weise zu bewirken. **(D. R. P. 253 965.)**

Zur Herstellung des für kosmetische Zwecke verwendbaren Oxycholesterins oxydiert man Cholesterin in Chloroformlösung durch 8—10stündiges Kochen z. B. mit Benzoylsuperoxyd. Bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff an Stelle des Chloroforms ist die Reaktion in 2—3 Stunden beendet. **(D. R. P. 318 223.)**

Nach **D. R. P. 56 491** erhält man Schwefellanolin, das sich mit einer großen Menge Wasser leicht emulgieren läßt und als Seifenzusatz oder als Raupenleim Verwendung findet durch Erhitzen von Lanolin mit etwa 20% Schwefel auf schließlich 230°.

Nach **D. R. P. 225 911** wird der Schmelzpunkt des bei 300° siedenden Wollpechs ohne Herabsetzung des Siedepunktes und der Elastizität dadurch erhöht, daß man es entweder mit Schwefel bis zur beginnenden Destillation erhitzt oder in das geschmolzene Wollpech Schwefel in Dampfform mit oder ohne Luftzufuhr einführt. Der ganze Schwefel entweicht (sogar bei einem Zusatz von 30%) als Schwefelwasserstoff, während Stearinpech ebenso mit Schwefel behandelt einen Teil des Schwefels bindet. Die Produkte können als Anstrichmittel, sowie unter Zusatz von faserigen Stoffen zur Herstellung von Kunstmassen dienen, deren Schmelzpunkt um so höher ist, je größer der Schwefelzusatz war.

Ein eigentümliches Produkt, das beim Drucken oder Schlagen zwischen erwärmten Flächen, z. B. zwischen den Fingerspitzen, bei Luftzutritt federwolkenartige Gebilde abscheidet, wird nach **D. R. P. 265 219** in der Weise erhalten, daß man 90 g entwässertes Wollfett mit 10 g einer 10proz. Rohgummilösung in Benzin vermischt, die Masse 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Benzin sich verflüchtigt hat, und nunmehr durch Zusatz von Wollfett das Gewicht des Produktes wieder auf 95 g erhöht. Schließlich setzt man noch 5 g Fichtennadelöl zu und füllt die erkaltete Masse in Schachteln oder Tuben. Es soll schon eine kleine Menge der Salbe genügen, um hunderte kleiner und großer Federflocken zu bilden.

Zur Herstellung eines Lanolinersatzmittels vermischt man nach **D. R. P. 124 874** flüssiges Holzöl und etwas Wachs mit dem Elaeococcaöl, das man durch kurzes Erhitzen von chinesischem Holzöl auf 300° erhält.

Einen billigen Lanolinersatz für pharmazeutische Zwecke erhält man durch Mischen von 70 Tl. reinem Erdöl, 20 Tl. Paraffin vom Schmelzpunkt 60°, 5 Tl. wasserfreiem Lanolin, 100 Tl. Wasser und 10 Tl. Cetylalkohol. Letzterer läßt sich in einer Ausbeute von über 40% durch Destillation einer Walrat-Calciumseife bei 34° aus kupfernen Gefäßen gewinnen. Die Mischung besitzt gegenüber dem Wollfett den Vorteil nicht ranzig zu werden und bildet, richtig bereitet, d. h. durch Eingießen des vorgewärmten Wassers in die Schmelze der anderen Stoffe, eine gleichmäßigere Salbe als das Wollfett. Ein Coldcreme wird hergestellt durch Verwendung von 250 Tl. statt 100 Tl. Wasser in der genannten Zusammensetzung. **(S. Axelrad, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 415.)**

Andere Lanolinersatzmittel bestehen aus Gemischen von Wachs und Leinöl oder Leinöl, Vaselin und Walrat oder Wachs, festem Paraffin und Vaselin. **(Pharm. Ztg. 61, 66.)**

S. a. Kunstwachs und Wachsersatz **[336]**.

Wachsarten und ihre Verarbeitung.

331. Literatur und Allgemeines über Wachs. Tierische Wachsarten.

Deutschl. Walrat 1/2 1914 E.: 117; A.: 4 dz.
Deutschl. Bienen-(Insekten-)wachs, roh 1/2 1914 E.: 14 604; A.: 11 142 dz.
Deutschl. Insektenwachs, zubereitet 1/2 1914 E.: 221; A.: 6274 dz.

Berger, Fr., Von Biene, Honig und Wachs. Zürich 1917. — Sedna, L., Das Wachs und seine technische Verwendung. Wien 1902. — Thalmann, F., Die Fette, Öle und Wachsarten. Wien und Leipzig 1922. — Vgl. auch die betreffenden Kapitel in den Handbüchern von Hefter, Schädler, Lewkowitsch usw.

Über das Wachs und seine Verwendung im klassischen Altertum siehe **Badermann, Chem.-techn. Ind. Beil. z. Seife 1919, Nr. 17, 1.**

Die Aufgaben der Wachschemie erörtert **H. Fischer in Zeitschr. f. öffentl. Chem. 22, 177.**

Wachsfälschungen, besonders mit Rindertalg und anderen Stoffen und deren Nachweis bespricht **I. F. O. Koch in Seifenfabr. 1908, 1141 u. 1169.**

Angaben von **Neuberger** über die Kunstwabenindustrie in der Schweiz finden sich in **Seifens.-Ztg. 1921, 740.**

Über das Hummelwachs und seine Eigenschaften sowie die Unterschiede vom Bienenwachs siehe **E. Sundwik, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1907, 365.** Vgl. die Beschreibung der Eigenschaften des Wachses gewisser Insektenarten, deren Züchtung in China und die Verwendung des Produktes als Bienenwachsersatz und zur Kerzenfabrikation in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 545.**

Das Gheddawachs (über seine Gewinnung siehe **H. Fischer, Zeitschr. f. angew. Chem. 28, I, 308**) eine ostindische Bienenwachsart enthält dieselben Kohlenwasserstoffe wie das Produkt unserer Bienen jedoch statt des Myricylalkoholes der den charakteristischen Bestandteil des Bienenwachses bildet Cerylalkohol. Nähere Angaben bringen **A. Lipp** und **E. Kuhn**, in **Journ. f. prakt. Chem. 86, 184.**

Über die deutsche Wachsindustrie nach dem Kriege siehe **H. Fischer, Chem.-techn. Ind. 1917, Nr. 6, 1 u. Nr. 7, 1.**

Die technisch verwendbaren Wachsarten stammen aus allen drei Naturreichen und bestehen chemisch aus meist einwertigen höheren Alkoholen und Fettsäuren, die beide ätherartig gebunden sind. Alle Wachse sind in organischen Lösungsmitteln, auch in Fetten und fetten Ölen löslich bzw. mit ihnen mischbar, sie sind ferner, wenn auch nur partiell, durch die üblichen Mittel verseifbar. Dem Tierreich entstammen die wichtigsten Wachse: Bienen-, Insektenwachs, Wollfett, Walrat, Spermacetöl und Dögingstran und das Wollwachs, der neutrale Anteil des rohen Wollfettes (Lanolin ist Wollwachs mit 22—25% Wasser). **[328.]**

Der Pflanzenwelt entstammen: Carnauba-, Palm-, Japan-, Myrten-, Okuba-, Java-, Kuhbaum-, Balanophoren- und Okotillawachs, während der Boden Ozokerit und daraus Ceresin, Paraffin und Montanwachs [256] liefert. Eine kurze Beschreibung der einzelnen Wachsarten und ihre Verwendung für Beleuchtungs- und kosmetische Zwecke, in erster Linie aber zur Verarbeitung auf Kerzenmaterial, bringt **F. Wider in Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1759.**

Man gewinnt das Bienenwachs, das Verdauungsprodukt der Bienen, durch trockenes oder nasses Ausschmelzen der Waben. In letzterem Falle arbeitet man mit heißem Wasser oder im Großbetriebe auch mit Dampf. Die nach dem Ausschmelzen verbleibenden Rückstände werden zur Gewinnung der letzten Wachsanteile mit organischen Lösungsmitteln extrahiert.

Reines Bienenwachs soll beim Beißen an den Zähnen nicht haften und beim Kneten an den Fingern nicht kleben bleiben, es soll ferner mit Sprit gekocht und mit Ammoniumcarbonat versetzt nach dem Erkalten mit zugetropfter Salzsäure keine Fettaugen abscheiden, da es sonst mit Talg verfälscht ist. Eine weitere einfache Probe wird in der Weise ausgeführt, daß man mit Wasser gekochtes Wachs mit der doppelten Menge Borax in wässriger Lösung abermals aufkocht und über Nacht stehen läßt, worauf sich am nächsten Morgen über wasserklarer Flüssigkeit das Wachs befinden soll, ein Bodensatz ließe auf einen Zusatz von Paraffin oder Ceresin schließen. Mit der doppelten Menge Chloroform oder Alkohol und der dreifachen Menge Kalkwasser gekocht darf keine Verseifung eintreten, da die Ausscheidung von Seife auf den Zusatz von Stearinsäure hindeutet. Schließlich wird Bienenwachs mit Salpetersäure geschmolzen mißfarbig weiß, während Japanwachs gelblichbraun wird. In Äther ist das Wachs bei gewöhnlicher Temperatur nicht vollständig löslich, da der Hauptteil der Ester und ein geringer Teil Cerotinsäure ungelöst bleiben. Eine Zusammenstellung der zuverlässigen Herkunftsorte des Wachses findet sich in **Seifens.-Ztg. 1907, 396** u. **447.** — Vgl. **G. Buchner, Chem.-Ztg. 1907, 570.**

Die in die Bienenstöcke einzufügenden Kunstwaben bestehen nach **Lödl** in den meisten Fällen aus gegossenem oder gewalztem, reinem Bienenwachs. **(Seifens.-Ztg. 1920, 676 ff.)**

Über das Bienenharz (Propolis) und seine Zerlegung in verschiedene Bestandteile berichtet **K. Dieterich-Helfenberg in Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1854.**

Nach **D. Tanret** ist der Honigtau der Pappel ein Ausscheidungsprodukt der Blattläuse und nicht, wie man früher annahm, der Blätter. 6 kg dieser vom Honigtau befallenen Blätter gaben einen Sirup mit 55 g Trockensubstanz, aus dem neben Lävulose und Glucose 22 g krystallisierte Melicitose gewonnen wurden. **(Zentr.-Bl. 1920, I, 470.)**

Hummelwachs unterscheidet sich durch seinen süßsäuerlichen Geruch und seine große Zähigkeit, die das Springen einer solchen Wachsschicht vermindert, vom Bienenwachs ebenso, wie durch seine dunkelbraune bis schwarze Farbe, die durch Bleichen nicht entfernt werden kann, so daß das Produkt technisch keine Bedeutung hat, wenn auch seine Zähigkeit, die sich darin äußert, daß es auch bei niederer Temperatur zu langen Fäden ausziehbar ist, dem Hummelwachs gewisse technische Anwendungsgebiete eröffnen könnte, um so mehr als das Produkt die Brennbarkeitseigenschaften des Rindertalges besitzt. Eine andere, häufig mit dem Hummelwachs verwechselte Wachsart stammt von den Meliponen (Trigonen). Das Wachs ist zwar ebenfalls bedeutend zäher als Bienenwachs, besitzt jedoch einen stark aromatischen, fast stechenden Geruch, der von dem stark ätzenden, auf der Haut Blasen erzeugenden Speichel der Meliponen herrührt. **(H. Fischer, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 20, 315.)**

Der Walrat wird aus den Schädelhöhlen der Potwale nach Abtrennung des flüssigen Walratöles und Reinigung mit kochenden verdünnten Ätzlaugen als weiße, perlmuttglänzende halbdurchsichtige Masse gewonnen, die sich fettig anfühlt, auf Papier jedoch keinen Flecken hinterläßt und bei 43—50° zu einem farblosen Öle schmilzt. Hauptbestandteil des Walrates ist das Cetin (Palmitinsäure — Cetyläther), das aus Alkohol rein gewonnen werden kann. Walrat hat das spez. Gewicht 0,94—0,95, schwimmt daher auf Wasser, löst sich leicht in Alkohol, Äther und Chloroform und dient als Zusatz zu kosmetischen Präparaten, Luxuskerzen, Pflastern usw.

332. Pflanzenwachs.

Deutschl. Pflanzenwachs (roh) 1/2 1914 E.: 5 699; A.: 142 dz.
Deutschl. Pflanzenwachs (zubereitet) 1/2 1914 E.: 2 478; A.: 2 004 dz.

Pflanzenwachse finden sich selten im Zellinnern, sondern mehr an der Oberfläche der sie erzeugenden Organe und Gewebe. Das vegetabilische Wachs kommt auf den Stengeln, Blättern und Früchten, nicht aber im Fruchtfleisch abgelagert und mit wenigen Ausnahmen nur in kleinen Mengen in den Samen als Reservestoff vor. Der glänzende Reif mancher Samen besteht immer aus mikroskopisch kleinen Wachskörnchen oder -kügelchen, meist in gleichmäßiger, dünner Schicht, selten, wie bei Ricinusölsamen, gehäuft. Auf die gleiche Ursache ist der Reif der Pflaumen, Kohl-

blätter und vieler Koniferennadeln zurückzuführen. Reichlicher sind diese Wachsablagerungen bei der Hauswurz und anderen heimischen und exotischen Gewächsen. Für die Wachsgewinnung kommen nur etwa 30 Pflanzen in Betracht.

Das wichtigste Pflanzenwachs ist das Carnauba- oder Cereawachs, doch sind die Pflanzenwachse in der Natur weiter verbreitet, als man sonst annimmt, und werden, wenn sie sich in größeren Mengen vorfinden, auch gewonnen (Palm-, Raphia-, Gondang-, Kuhbaum-, Pisangwachs usw.). Japanwachs wird fälschlich als Wachs bezeichnet, da es sich im Anfühlen und Aussehen wie ein Wachs verhält; in Wirklichkeit ist es ein echtes Fett, das hauptsächlich aus Palmitinsäure-Triglycerid besteht.

Außer dem Wachs liefert die Carnaubawachspalme wie soviel andere tropische Pflanzen zahlreiche Produkte. Die Blattrippen geben Besenmaterial, die Blätter dienen zur Bedachung, die Früchte bilden ein Nahrungsmittel, die ölhaltigen Samen geben einen guten Kaffee-Ersatz, der Saft ist ein Erfrischungsmittel, das Holz wird für Bauzwecke verwendet und die Wurzel ist in der Arzneikunde als Heilmittel bekannt. In Amerika gibt es sechs, in Deutschland zwei Handelssorten des Wachses, die durch verschiedene Reinheit gekennzeichnet sind. **(Chem. Umschau 1922, 278, 285.)**

Die Gewinnung des Carnaubawachses aus der Wachspalme und die Verwertung der übrigen Teile dieser wertvollen Pflanze, z. B. der Blätter zum Dachdecken und zur Anfertigung von Matten, Körben oder Hüten, der jungen Blätter und Früchte als Gemüse, des Markes der Stämme zur Stärkegewinnung, der Blattstiele als Korkersatz, des Baumsaftes der blühenden Pflanze zur Gewinnung berauschender Getränke, des harten, gegen Insekten und Seewasser beständigen Holzes für Bauzwecke, der Holzasche zur Salzgewinnung und der Wurzeln zur Gewinnung heilend wirkender Stoffe beschreibt **F. O. Koch** in **Seifenfabr. 1908, 226.**

Zur Gewinnung des Candelillawachses kochte man ursprünglich die abgeschnittenen Äste der in Mexiko unkrautartig wachsenden Pedilanthus pavonis oder Euphorbia antisyphilitica (Cactusarten) an Ort und Stelle mit Wasser, wobei das Wachs schmolz und von der Oberfläche des Wassers abgeschöpft wurde. Später verwendete man zur Ausbringung des Wachses Dampf und reinigte das rohe Material durch Umschmelzen in 0,5—1 proz. wässeriger Schwefelsäure; neuerdings dürfte es mit Chloroform extrahiert werden. Man erhält so paraffinartige, hellgelbe bis dunkelbraune, harte Stücke, die beim Schlagen zersplittern und zum Teil wie Bienenwachs, zum Teil wie Kolophonium riechen. Als das Produkt auf den Markt kam, wurde es als Carnaubawachsersatz empfohlen und teuer verkauft, doch eignet es sich nur zur Lackfabrikation, zu Isoliermassen und besonders für die Schuhcremefabrikation. In **Chem.-Ztg. 38, 1162** stellt **R. Berg** die Konstanten des Candelillawachses nach eigenen Untersuchungen und Ergebnissen tabellarisch zusammen. — Vgl. **C. Lüdecke, Seifens.-Ztg. 39, 793** u. **829.**

Man unterscheidet ein wasserfreies, dem Schellackwachs ähnliches Candelillawachs und ein wasserhaltiges gebleichtes oder halbgebleichtes Produkt, für deren Verwendbarkeit die Emulgierungs- bzw. Verseifungsfähigkeit und ferner das Verhalten beim Vermischen mit Terpentinöl und Benzin in Betracht kommt. Erstklassige Wachsemulsionen lassen sich aus dem Candelillawachs allein darum nicht herstellen, weil die Verseifung kochend vorgenommen werden muß und das gebundene Wasser dann beim Abkühlen wieder teilweise ausgeschieden wird. Bessere Resultate ergibt die Verseifung des Wachses zusammen mit Harz oder Japanwachs. Immerhin läßt sich das Candelillawachs für manche Zwecke als Ersatz des Carnaubawachses verwenden, wenn es auch mit Terpentinöl keine ganz gleichmäßige Mischung liefert. **(St. Ljubowski, Seifens.-Ztg. 39, 578** u. **617.)**

Das graue, gröbere Candelillawachs des Handels hinterläßt beim Umschmelzen im Gegensatz zu den gelblichweißen oder dunklen carnaubawachsartigen Stücken 12—15% Schmutz. Die graue Ware schmilzt bei 92°, die Stückware bei 82°, erstere läßt sich völlig verseifen, letztere dürfte, da sie beträchtliche Mengen Unverseifbares enthält, mit Paraffin verschnitten sein. **(St. Ljubowski, Seifens.-Ztg. 1910, 709.)** Vorschriften zur Herstellung verschiedener Produkte aus diesem Wachs, das groben Verfälschungen unterliegt, finden sich in **Seifens.-Ztg. 1912, 579** u. **617.** Vgl. **ebd. S. 793** u. **829.**

Weitere Mitteilungen über das besonders zur Herstellung von Lacken und Telephonkabel-Isolierungsmassen geeignete Candelilla- oder Canutillawachs bringt **Niederstadt** in **Chem.-Ztg. 35, 1190.**

333. Schellack-, Baumwoll-, Torf-, Strohwachs.

Über Baumwollwachs, die Ursache der schlechten Bleichbarkeit der Baumwolle und seine Zerlegung in einen petrolätherlöslichen und einem benzollöslichen Bestandteil siehe **E. Knecht** und **J. Allan, J. Dyers a. Col. 1911, 142.**

Zur Gewinnung des Schellackwachses, das sich in der Menge von etwa 5% im natürlichen Stocklack vorfindet, behandelt man den Naturschellack mit Alkohol oder wässerigen Alkalilösungen und gewinnt das Wachs dann in ersterem Falle als schmierige abgesetzte Masse, die getrocknet einen braunen bis rötlichen Körper vom Schmelzpunkt 75—78° darstellt. Kohlensäure und fixe Alkalien verseifen es nicht, bis auf Kalilauge, die es schwach angreift, doch lassen sich aus Schellackwachs und Seifenlösungen tadellose Emulsionen herstellen, die besonders in der Industrie wasserfreier Schuhcremesorten Verwendung finden. **(St. Ljubowski, Seifens.-Ztg. 40, 127.)**

Nach **R. Benedikt** und **E. Ehrlich, Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 237,** ferner mit **Ulzer, ebd. S. 489,** befreit man Schellack vom Wachs durch Kochen mit der 20fachen Menge Wasser und der halben Gewichtsmenge Soda. Von der erkalteten Flüssigkeit wird das erstarrte Wachs abgehoben, worauf man das Harz im Filtrate durch Säuren ausfällt. Fügt man der Sodalösung 300 g konzentrierter Ätznatronlauge für 1 kg Schellack zu, so erhält man nach $^1/_4$stündigem Kochen beim Ansäuern nicht ein hartes, sondern ein klebriges Harz, den sog. „flüssigen Schellack".

Zur Gewinnung von Schellackwachs braucht man nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 902** nur eine kalte, alkoholische Schellacklösung zu filtrieren und erhält auf dem Filter die rohe Wachsmasse, die dann durch Auswaschen mit Spiritus in geschlossenen Behältern oder durch Kochen mit 5—10proz. Sodalösung weiter gereinigt wird. Das so gewonnene Schellackwachs dient seiner Härte wegen zum Härten anderer Wachsarten, zur Herstellung von Schuhmacherwachs oder zur Gewinnung von Mattlacken.

Über die Verwendung des Schellackwachses, das man bei der Reinigung des Rohharzes gewinnt, zur Herstellung von Schuhcreme siehe **Farbe und Lack 1912, 310,** woselbst sich auch Vorschriften zur Herstellung von Terpentinöl- oder Wassercreme **(Bd. II [417])** befinden. Wenn das Schellackwachs zur Herstellung wasserfreier Terpentinölcreme dienen soll, erhält es in den meisten Fällen einen Zusatz von Paraffin, ebenso wie ihm zur Erhöhung der Verseifbarkeit sowie zur Verbilligung meist noch rohes Montanwachs und Harz zugesetzt werden. Eine größere Wichtigkeit dürfte das Produkt übrigens nie erlangen, da die Mengen, in denen es auf den Markt kommt, viel zu gering sind.

Zur Herstellung einer schellackwachsartigen Masse verschmilzt man nach **W. Oelsner, Seifens.-Ztg. 1912, 877,** 30 kg Paraffin, 10 kg Harz, 2 kg Ozokerit und je 5 kg rohes Montanwachs, Carnaubawachs und raffiniertes Montanwachs.

Zur Gewinnung von Wachs aus Getreidestroh kocht man das Häcksel mit Benzin bei 2—2$^1/_2$ Atm. Druck, behandelt dann in derselben Weise nochmals mit frischem Benzin und erhält so 0,85 und 0,33 also in Summe 1,18% einer dunkelgrünen, weichen Masse, die sich, allerdings mit Verlust von 14,8%, durch Kochen mit Tierkohle in ein hellgelbes Wachs verwandeln läßt. Statt unter Druck kann man auch unter Rückfluß arbeiten, doch dauert die Operation dann viel länger. Das äußerlich unveränderte, extrahierte Stroh hatte sehr viel von seiner Festigkeit verloren, ergab jedoch mit 1,4proz. Natronlauge 4 Stunden bei 3—4 Atm. gekocht, einen Zellstoff, der bleichfähiger war, als jener des rohen Strohes. **(E. Heuser, Papierztg. 39, 2699.)**

Zur Gewinnung von Fett, Wachs, Harz u. dgl. aus pflanzlichen, cellulosehaltigen Rohstoffen behandelt man sie zuerst unter Erwärmung oder heißer Trocknung mit Säuren, sauren Salzen oder säureabspaltenden Stoffen, neutralisiert die Säure und extrahiert die Fettstoffe dann mit geeigneten Lösungsmitteln. Durch die saure Vorbehandlung wird die Ausbeute an wachsartigen Stoffen z. B. bei der Strohextraktion von 1,5 auf 3% gesteigert. **(D. R. P. 309 555.)**

Nach **F. P. 388 736** behandelt man Torf, Lignit oder ähnliche bituminöse Stoffe mit leichtflüchtigen Lösungsmitteln (Alkohol oder Äther) und erhält so nach dem Filtrieren und Abdampfen des Lösungsmittels ein hartes, knetbares, nicht unangenehm riechendes Pflanzenwachs.

Nach einer Notiz in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, III, 159,** wird in Natal aus den Filterpreßkuchen der Zuckerfabriken ein dem Carnauba- und Bienenwachs gleichwertiges Pflanzenwachs gewonnen.

334. Wachs bleichen, färben, reinigen, extrahieren.

Das Bleichen des Wachses an Luft und Sonne oder mit Verwendung von Chemikalien erfordert große Erfahrung und genaueste Arbeit, um die durch äußere Einflüsse hervorgerufenen Mißfärbungen gründlich zu beseitigen. Besonders empfiehlt es sich, jede Berührung des evtl. mit säurehaltigen Bleichmitteln behandelten geschmolzenen Wachses mit Eisen zu vermeiden und durch gute Bedeckung des Kessel dafür zu sorgen, daß keine teerhaltigen Kohlenreste oder Blütenstaub oder sonstige Verunreinigungen in das Wachs gelangen. **(Seifens.-Ztg. 1912, 1142.)**

Früher wurde das Wachs ausschließlich an der Sonne gebleicht und man verwendete zum Klären der geschmolzenen Wachsmasse nach **Dingl. Journ. 130, 239,** entweder Weinstein oder sehr verdünnte Schwefelsäure.

Die bekannten Methoden zum Bleichen des Bienenwachses, unter denen die Bleichung mit Sonnenlicht die beste ist, stellt **K. Heinz** in **Seifens.-Ztg. 1913, 1140 ff.** zusammen. Siehe z. B. **D. R. P. 83 513:** Wachsbleichverfahren durch Belichtung.

In **Seifens.-Ztg. 1912, 1142,** findet sich eine Arbeit über die Bleichmethoden des Bienenwachses und über abnorme Veränderungen dieser Wachsart während der Luftbleiche.

Über Bleichung des Wachses mit unterchlorigsaurem Alkali (Eau de Javelle) siehe **Schmidt, Polyt. Zentrh. 1858, 172.**

Zur Bleichung von Pflanzenwachs kocht man es mit 30proz., wenig Salpeter enthaltender Schwefelsäure, wäscht das Produkt und trocknet es. **(Elsners Chem.-Techn. Mittlg. 64, 184.)**

500 Tl. Wachs werden mit 12—15 Tl. Bichromat und 48 Tl. Schwefelsäure 1 Stunde gekocht. Das als grüne Schicht auf der schwarzen Flüssigkeit schwimmende, abgenommene erkaltete Wachs wird mit verdünnter Schwefelsäure so lange erwärmt, bis das Chromoxyd gelöst ist und das Wachs rein weiß erscheint. **(Dingl. Journ. 157, 156.)**

Über das Bleichen des Wachses mit Terpentinöl siehe **X. Schmidt** in **Polyt. Notizbl. 1866, 262.** Man erwärmt nach den Angaben des Verfassers 8 Tl. gelbes Wachs und 2 Tl. Terpentinöl auf ca. 50°, setzt das Gemenge unter öfterem Umschmelzen etwa 8 Tage lang dem Sonnenlichte aus und erzielt so, wenn man nach jedesmaligem Umschmelzen von den Verunreinigungen filtriert, ein vollständig klares und entfärbtes Produkt.

Zum Bleichen von Bienenwachs versetzt man es nach **A. P. 883 661** bei 130° mit 10% Walkererde (Fullererde [590]), erhitzt auf 150—170° und trennt nach etwa $^1/_2$ Stunde das heiße, gebleichte Wachs von dem tiefschwarz gefärbten Bleichmittel durch Schleudern oder Filtrieren. Der Rückstand, der noch 40—50% Wachs enthält, wird mit Schwefelkohlenstoff oder Kohlenstofftetrachlorid extrahiert.

Zum Bleichen von Wachs verwendet man nach einem ähnlichen Verfahren (**F. Frese, Seifens.-Ztg. 1913, 197**) die Moosburger Tonerde „Tonsil", die man in der Menge von etwa 5—15% dem Wachs zusetzt, worauf man 2 Stunden auf 100—120° erhitzt und durch die Filterpresse filtriert. Selbst das schwarze Wachs von Madagaskar läßt sich auf diesem Wege zu einem brauchbaren Stoff verarbeiten. Die zurückbleibende Bleicherde wird zur Gewinnung des eingeschlossenen Wachses mit Benzin extrahiert, so daß der schließliche Verlust sich nur auf 1—1$^1/_2$% beziffert.

Nach **D. R. P. 280 251** wird Wachs entfärbt, wenn man es in Benzin, Benzol oder dgl. löst oder die Wachsarten schmilzt und die Lösung bzw. die dünnflüssige Schmelze durch Aluminiumoxyd filtriert. Letzteres erhält man in der nötigen feinverteilten Form aus Aluminiumamalgam. Beim Filtrieren des geschmolzenen Wachses muß natürlich Sorge getragen werden, daß das Wachs während des Filtrierens nicht starr wird. Dieses aus Aluminiumamalgam hergestellte Aluminiumoxyd besitzt überhaupt stark entfärbende und adsorbierende Eigenschaften, die zur Fällung von Gerbstoffen aus ihren Lösungen und zur Klärung und Entfärbung von Flüssigkeiten (Wasser, Erdöl, Glycerin) ausgenutzt werden können.

Ein Bienenwachsreinigungsapparat ist in **E. P. 152 841/1919** beschrieben.

Zum Bleichen des Carnaubawachses muß man das färbende Prinzip, einen harzartigen Körper, der sich bei der partiellen Verseifung des Wachses zuerst verseift, entfernen. Man zerlegt daher die Carnaubawachsseife durch Kochen mit verdünnten Säuren und gießt die klare Wachsmasse von dem nun schwerlöslich gewordenen färbenden Harz ab. Das so chemisch gereinigte Carnaubawachs wird dann mit 5—10% Tonsil oder einem anderen Entfärbungspulver heiß vermischt und durch eine heizbare Filterpresse filtriert. Die Preßrückstände mischt man mit Sägemehl, extrahiert die Masse und erhält einen Extraktionsrückstand, der dann mit verdünnter Säure ausgekocht, gewaschen und entfärbt eine Sekundaqualität liefert. In **Chem. Rev. 22, 40 u. 49** beschreibt **B. Lach** die zum Bleichen nötige Apparatur und den Arbeitsvorgang im Großbetrieb.

Bei der Extraktion der Preßrückstände von reinem Bienenwachs kann man je nach der Art des Extraktionsmittels Wachse von ganz verschiedener Zusammensetzung erhalten, zweifellos deshalb, weil sich die Kohlenwasserstoffe und freien Säuren des Bienenwachses schneller und leichter lösen als die Wachsester, die sich erst durch Chloroform vollständig ausziehen lassen. (**G. Buchner, Chem.-Ztg. 1918, 373.**)

Zur Reinigung von Wachs schmilzt man 100 kg des Rohmaterials nach **Dettmers, Techn. Rundsch. 1908, 794,** unter Zusatz von 50 g pulverisiertem Natriumsulfat und filtriert über Watte durch einen Heißwassertrichter, wobei man ein um so reineres Produkt erhält, je kürzer die Erhitzungsdauer war. Um dieses Wachs in haltbare Emulsionsform zu bringen, verreibt man 10 g des Produktes in einer auf dem Dampfbad stehenden, gut durchwärmten großen Reibschale mit 30 g Gummischleim und verdünnt das erhaltene Gemenge mit 40 g destilliertem Wasser.

Über das Entfärben des Wachses mit neutralem Bleicarbonat siehe **Lintner, Polyt. Notizbl. 1857, 141.**

Untersuchungen über gefärbte technische Wachskompositionen veröffentlicht **H. Smelkus** in **Chem.-Ztg. 1923, 168.**

335. Wachsseife, -emulsion, -kolloidlösung. Weichwachs, Wachspräparate.

Der Ausdruck Verseifung ist für Wachse insofern nicht angebracht, als man hier bei Behandlung mit alkalischen Stoffen nicht, wie bei der normalen Fettspaltung, Glycerin und Fettsäure, sondern zwischen 12 und 20% Cerotinsäure und statt des Glycerins die unter dem Summenbegriff Wachsalkohole bekannten Spaltungsprodukte erhält. Zur Verseifung oder besser also Spaltung der natürlichen Wachse kann man, je nach dem Ausgangsmaterial, Alkali- oder Seifenlösungen verwenden. und man erhält, je nach der Arbeitsweise, feste, pastöse oder flüssige Produkte, die man entsprechend auch als Wachsseifen, -cremes und -emulsionen bezeichnet. Die Wachsspaltung erfolgt schwer, selbst in alkoholischer Lösung; die erhaltenen Seifen sind schwer wasserlöslich. Beim Verdünnen einer alkoholischen, verseiften Wachslösung mit Wasser fallen höhere, wasserunlösliche Alkohole aus, die sich an der Oberfläche der Flüssigkeit sammeln oder in ihr suspendiert bleiben.

In **Seifens.-Ztg. 1912, 1147 ff.** findet sich eine eingehende Abhandlung von **St. Ljubowski** über Wachsseifen und -emulsionen, der zum Schluß, auf **S. 1261 u. 1285,** zahlreiche Vorschriften zur Herstellung dieser Präparate beigegeben sind.

Zur Herstellung der Wachsseifen und Wachsemulsionen kann man entweder Wachs und Alkalien gleichzeitig mit Wasser kochen oder das Wachs schmelzen und zur Verarbeitung

auf halbwarmem Wege das lauwarm gelöste Alkali einrühren, oder man kann beide Methoden kombinieren, wobei man zuweilen, um die Verseifung zu erleichtern oder die Seifen feiner und glänzender zu machen, oder schließlich, um das Wachs teilweise oder ganz zu ersetzen, rohes oder raffiniertes Montanwachs, Kolophonium, Terpentinöl oder Paraffin zusetzt. Zum Färben der Wachsseifen oder -emulsionen verwendet man entweder Körperfarben oder wasserlösliche, neutrale oder alkalibeständige Teerfarben: zur Verhütung von Schimmelbildung setzt man schließlich Borax, Formaldehyd, Tymol, Salol oder Phenol zu.

Zur Herstellung leicht und haltbar emulgierender Fettstoffe **[385]** verrührt man z. B. Bienen- oder Carnaubawachs mit 20 bzw. 25% eines wasserlöslich gemachten Harzöles, das man nach **D. R. P. 148 168** herstellt, und behandelt einige Zeit bei 60—80°. (Ähnlich wird auch wasserlösliches Wollfett aus neutralem Wollfett erhalten). Um diese so behandelten Wachsarten in Wasser zu lösen, rührt man sie zunächst mit etwas lauwarmem Wasser an und versetzt dann erst den Brei mit mehr Wasser in passenden Mengen **(D. R. P. 163 387).** Nach **Zusatz D. R. P. 167 847** verwendet man zu demselben Zweck der Wachsemulgierung die nach **D. R. P. 122 451** wasserlöslich gemachten Mineralöle. Mit Hilfe dieser Verfahren oder durch Kochen von Wachs mit alkoholischer Kalilauge usw. kann man jedoch nur eine Wachsseife herstellen, die sich mit Wasser relativ klar emulgiert, wirklich in Wasser lösen kann man das Wachs in unveränderter Form nicht.

Nach **D. R. P. 188 712** ist auch ein Gemenge von Stearinsäureanilid, Wasser und dem Alkalisalz einer höheren Fettsäure geeignet, Wachs (oder auch Fette) in emulgierbare Verbindungen überzuführen.

Man kann Carnaubawachs dadurch in eine haltbare Emulsion mit Wasser bringen, daß man 5 kg des Wachses in eine kochende Lösung von 250 g Soda und 750 g harter, in Stücke geschnittener Seife in 25 l Wasser einträgt. Die Masse läßt sich durch ein feines Messingsieb sieben und kann beliebig dünner oder stärker hergestellt werden. **(W. Reinicke, Techn. Rundsch. 1909, 4.)**

Runge beschreibt in **Dingl. Journ. 154, 398,** die Herstellung von Wachsmilch und ihre Verwendung zum Polieren der Möbel und der Fußböden und zur Bereitung von Wachspapier. Man erhält diese Emulsion durch Verkochen von 24 Tl. gelbem Wachs und 12 Tl. Pottasche in 120 Tl. Wasser; nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung erhitzt man mit weiteren 120 Tl. Wasser bis zur Bildung der Milch und bewahrt die vor dem Gebrauch zu schüttelnde Flüssigkeit in nicht ganz gefüllten, verschlossenen Flaschen auf.

Zur Herstellung des sog. Wachspulvers schmilzt man 1 Tl. Wachs in 6 Tl. heißem Alkohol und schüttelt dies Gemenge unter kaltem Wasser, bis die Lösung wieder erkaltet ist, wobei sich der größte Teil des Wachses als ein feines weißes Pulver abscheidet. **(Dingl. Journ. 184, 532.)**

Zur Herstellung einer kolloidalen wässerigen Wachslösung löst man Wachs bis zur Sättigung in nahezu siedendem Alkohol und führt diese Flüssigkeit, unter genauer Regelung der Wärmezufuhr, derart in siedendes Wasser ein, daß dieses ununterbrochen weiterkocht. Wenn die gewünschte Konzentration erreicht ist, stellt man den Wachs-Spritzufluß ein und kocht die Flüssigkeit weiter, bis auch die geringste Spur Alkohol entfernt ist, da dieser die Haltbarkeit der Wachsemulsion herabsetzen würde. Eine weitere Erhöhung der Haltbarkeit des so erhaltenen Sols kann man durch Zusatz von Schutzkolloiden, z. B. Gummi, erzielen; man ist dann imstande, das flüssige Sol zur Trockne zu dampfen ohne daß es seine Eigenschaft, wieder in einem Dispersionsmittel in Lösung zu gehen, verliert. Im übrigen kann man natürlich aus der Sollösung auch durch Zusatz eines Elektrolyten das entsprechende Gel fällen. **(D. R. P. 224 489.)**

Zur Herstellung von Weichwachs schmilzt man nach **D. R. P. 85 513** das gebleichte Wachs und leitet durch das in hohen, engen Gefäßen befindliche, geschmolzene Material Sauerstoff oder Luft ein oder man kann das mit Wasser befeuchtete Wachs auch in möglichst feinen Bändern in Holzbottichen aufgeschichtet, von unten herauf einem Luftstrome aussetzen. Der Prozeß ist beendet, wenn eine Probe sich in der gleichen Alkoholmenge beim Kochen klar löst und auch nach Entfernung der Flamme noch einige Zeit klar bleibt. Dieses weiche Wachs ist mit Harzen in jedem Verhältnis mischbar, läßt sich beliebig färben und kann in der Lederappretur, zur Papierimprägnation, als Grundlage für Schminken, als Klebmittel für Stanniol und anderen Metallbelag auf Glas, Metall oder Holz, als Salbengrundlage, Bartwichse usw. dienen.

Um Wachs plastisch zu machen, genügt es, die Wachsmasse mit etwa 10% Schmalz zusammenzuschmelzen. **(Techn. Rundsch. 1913, 118.)** — Über Wachsfiguren s. **Bd. II [551].**

Zur Fabrikation von Glycerinwachs werden 100 kg feingehobelte weiße Talgkernseife und 300 kg Wasser in einem Kessel mit Dampfheizung unter Rühren erhitzt bis die Seife vollkommen gelöst ist, worauf der Mischung 30 kg geschmolzenes weißes oder gelbes Wachs unter Rühren zugesetzt werden. Wenn die Seife sich nicht gut mit dem Wachs verbindet, wird etwas in heißem Wasser gelöste Pottasche zugesetzt. In die gleichmäßige Masse werden nun 50 kg Glycerin von 24° Bé eingerührt, der Schaum wird entfernt und man läßt die Masse in Formen erstarren. **(Farb.-Ztg. 17, 2821 u. 18, 53.)**

Zum Überziehen ihrer Schreibtafeln verwendeten die alten Völker das sog. punische Wachs, das durch Bleichung des Bienenwachses an der Luft und folgendes Auskochen der Masse mit Meerwasser und etwas natürlicher Soda erhalten wurde. Das gewonnene geschmeidige zähe Produkt wurde dann mit Olivenöl verschmolzen und in dieser Form zum Überziehen der Tafeln bzw. für Malereien mittels Wachsfarben verwendet. Nähere Angaben finden sich in einem 1884 in Paris

erschienenen Werk von **H. Cros** und **Ch. Henry** über die Technik der Wachsmalerei bei den klassischen Völkern. Vgl. **O. Donner, Techn. Mitt. f. Mal. 1885, 37.**

Zur Fabrikation der sog. Wachsstöcke (s. a. Kerzenfabrikation) verwendet man Paraffin von 38—45°, für Christbaumkerzen solches von 48—52° und für Altarkerzen Paraffin vom Schmelzpunkt etwa 60° als Grundmaterial. Wachsarten werden nur in geringer Menge zugesetzt; die Dochte müssen für gezogene Kerzen stärker gewählt werden als für gegossene. Die Apparatur zur Herstellung dieser Kerzenfabrikate ebenso wie Einzelheiten der Fabrikation schildert **Lödl in Seifens.-Ztg. 1920, 676 ff.** Eine Komposition für Wachsstöcke setzt sich z. B. zusammen aus 75 Tl. Paraffin vom Schmelzpunkt 40—42°, 20 Tl. Ceresin, 5 Tl. Bienenwachs und höchstens 3 Tl. venezianischem Terpentin. Über die Herstellung der Wachszüge für die Kernformerei der Eisengießereien s. **Bd. I [89].**

336. Kunstwachs, Wachsersatz.

In **Kunststoffe 1913, 11,** findet sich eine zusammenfassende, nach der Patentliteratur bearbeitete Übersicht über Wachsersatzstoffe von **E. J. Fischer.**

Ein Wachsersatzprodukt, das sog. Cerasin, wurde in der Weise hergestellt, daß man Ozokerit auf 150° erhitzte, nach dem Verdampfen der flüchtigen Öle auf 60° abkühlen ließ und bei dieser Temperatur den Rückstand bis zum Festwerden mit etwa 16% rauchender Schwefelsäure behandelte. **(D. Ind.-Ztg. 1873, Nr. 2.)** Man erhitzte dann weiter auf 160°, goß das flüssige Erdölwachs von der Kohle ab, behandelte es wiederholt mit Knochenkohle in der Wärme und preßte es schließlich durch heiße Pressen. **(D. ill. Gew.-Ztg. 1874, Nr. 9.)**

Eine dem Carnaubawachs ähnliche Masse wird nach einer Angabe von **E. J. Fischer** in **Kunststoffe 1913, 33,** durch Verschmelzung von 30 Tl. Montanwachs, 15 Tl. Bienenwachs, 9 Tl. Carnaubawachs und 6 Tl. Kolophonium gewonnen.

Nach **D. R. P. 9110** erhält man ein wachsartiges Produkt aus Ozokerit oder rohem Erdwachs durch Lösen in Kohlenwasserstoffen oder Schwefelkohlenstoff und Filtrieren über Knochenkohle oder ein anderes passendes Filtermaterial. Nach dieser Vorschrift wird natürlich nicht mehr gearbeitet, sondern man behandelt das Rohmaterial zur Abscheidung des schwarzen Ceresinasphalts mit Schwefelsäure und erhält so wachsähnliche, geruchlose Massen, die zu den verschiedenartigsten technischen Zwecken Verwendung finden.

Nach **D. R. P. 27 316** setzt man dem geschmolzenen Ozokerit zur Herstellung eines Bienenwachsersatzmittels 3—20% Schwefelblüte zu und verwendet die erhaltene klare Lösung im Gemenge mit 10—100% Harz, Paraffin oder gewöhnlichem Wachs zum Wichsen von Möbeln, zur Appretur von Ledergeschirren usw.

Nach **F. P. 169 203** erhält man das „Ceroid“, ein bienenwachsartiges Produkt, das bei Handwärme erweicht und an der Sonne gebleicht werden kann, durch Behandlung des aus den Wollwaschwässern erhaltenen Niederschlages mit Kalk oder durch Verseifung von Talg oder Talgdestillationsprodukten mit alkalischen Erden oder mit ihrem Gemenge mit Pottasche oder Soda. — Diese Produkte kommen jedoch als Wachsersatzstoffe kaum in Betracht, da sie Kalkseifen sind und durch Säuren leicht zersetzt werden.

Nach **F. P. 199 956** verschmilzt man zur Gewinnung eines wachsähnlichen Produktes 100 Tl. Paraffin mit 50 Tl. Kolophonium und 5 Tl. gefärbtem Talg unter evtl. Zusatz von etwas Carnaubawachs zur Gewinnung eines härteren Produktes. Vgl. **F. P. 188 226.**

Nach **D. R. P. 101 222** erhitzt man zur Gewinnung wachsähnlicher Produkte Mischungen von Paraffin und Kolophonium auf etwa 90°, leitet Luft ein, solange noch unlösliches Harz ausgeschieden wird, kocht die evtl. gefärbte Masse, die einen eigenartigen süßlichen Geruch besitzt, mit Wasserdampf und erhält schließlich nach Zusatz geringer Mengen harter Kohlenwasserstoffe eine wachsartige, nichtklebende Masse. Statt Luft kann man nach **D. R. P. 102 363** auch reinen Sauerstoff oder Ozon einleiten.

Nach **F. P. 328 937** soll man ein das Bienenwachs in jeder Hinsicht ersetzendes Präparat durch Verschmelzen von 45 Tl. Paraffin oder Ozokerit, 30 Tl. weißem Japanwachs, 5 Tl. Talg und je 10 Tl. Kolophonium und weißem Pech auf dem Wasserbade gewinnen können. Man färbt schließlich mit einer Spur eines gelben Teerfarbstoffes und parfümiert mit einer geringen Menge eines Wachsparfüms. Vgl. **F. P. 331 714.**

Über Herstellung eines künstlichen Wachses aus Kolophonium, Stearin, Petroleumäther, Farbstoff, Alkohol, Salmiak und in wässerigem Ammoniak gelöstem Tonerdesulfat siehe **F. P. 438 508.**

Als Bienenwachsersatzmittel, besonders für Zwecke der Lederzurichtung, eignen sich Gemenge von 425 Tl. Paraffin, 545 Tl. Kolophonium, 0,5 Tl. in Alkohol suspendiertes Cadmiumgelb und 30 Tl. Petroläther; ferner 35 Tl. Paraffin, 25 Tl. Japanwachs, 15 Tl. Carnaubawachs, 10 Tl. Kolophonium, 5 Tl. Talg und 0,03 Tl. Cerasinfarbstoff; weiter 35 Tl. Paraffin, 25 Tl. Japanwachs, 20 Tl. Carnaubawachs, 20 Tl. helles Pech und 5 Tl. Talg und schließlich ein ebenfalls im Wasserbade verschmolzenes und in Formen gegossenes Gemisch von 55 Tl. Paraffin, 25 Tl. Japanwachs, 15 Tl. Carnaubawachs und 5 Tl. Talg. **(Ledertechn. Rundsch. 1918, 80.)**

Die wachsähnlichen Produkte aus Paraffin, Erdwachs und ähnlichen Stoffen erhielt **H. Dubovitz** durch Einleiten von Luft in auf 150° erhitztes Paraffin vom Erstarrungspunkt 56,1. Arbeitet

man ohne Überdruck, so resultiert nach 48 Stunden ein Produkt mit dem Erstarrungspunkt 57,1°, der Säurezahl 19,6, der Verseifungszahl 93,6 und der Jodzahl 9,2, während unter 6 Atm. Druck schon nach 8stündiger Einwirkung ein wie Bienenwachs riechender Körper erhalten wird, der bei 57,3° erstarrt, und dessen Säure-, Verseifungs- und Jodzahl 21,3, 97,5 und 8,4 betragen. Geht man von einem festen Fett, z. B. Talg, aus, so gewinnt man lanolinartige Produkte. **(Chem.-Ztg. 1922, 851.)**

In **F. P. 347 493** sind mehrere Vorschriften zur Gewinnung wachsähnlicher Produkte aus Paraffin, Japan- und Carnaubawachs, Kolophonium, Talg und weißem Pech angegeben.

Nach **D. R. P. 238 842** wird ein Bienenwachssurrogat aus rein mineralischen Bestandteilen gewonnen, indem man ein Gemenge von Steinkohlenteer, Kokspulver, gebranntem Kalk und Wasser bei etwa 900° destilliert, wobei man nach vierstündigem Erhitzen ein wachsartiges Mineralfett erhält, das in der Lack- und Firnisfabrikation Anwendung finden soll. Das beste Mengenverhältnis ist: 50 kg Teer, 5 kg Kalk, 15 kg Wasser und 100 kg Koksstaub, aus dem man etwa 22,5 kg des Wachsproduktes erhält.

Nach **D. R. P. 244 786** gewinnt man ein fast weißes, sehr hartes, bei 80—81° schmelzendes Ersatzprodukt für Carnaubawachs durch Erhitzen des nach **D. R. P. 101 373** und **116 453** raffinierten Montanwachses, das einen Gehalt von etwa 70% freier Montansäure besitzt, mit Glycerin. Ohne Anwendung eines wasserentziehenden Mittels erhält man so beim bloßen Eindampfen unter gewöhnlichem Druck, schneller natürlich im Autoklaven, aus 2 Mol. Montansäure und 1 Mol. Glycerin den neuen Ester, der in den üblichen Fettlösungsmitteln löslich ist und ebenso wie das Carnaubawachs die Eigenschaft besitzt, die Schmelzpunkte niedrig schmelzender Fette und Wachsarten zu erhöhen.

Nach **D. R. P. 234 502** erhält man fett- oder wachsartige Massen, die sich besonders als Ersatz für teuere Stoffe zur Verwendung in der Firnis-, Lack-, Schuhcreme-, Appreturmassen-, Imprägniermittelfabrikation eignen, aus rohem oder neutralem Wollfett oder aus der Wollfettsäure durch Erhitzen mit 10—15% frischgelöschtem Kalkpulver im offenen Gefäß auf etwa 120°. Die so erhaltenen Produkte, die auch bei Verwendung z. B. anorganischer oder organischer Superoxyde oder gewisser Metalloxyde entstehen, sind in Terpentinöl leicht löslich und nehmen nach Verdunstung des Lösungsmittels durch Reiben mit einem weichen Tuche einen haltbaren Glanz an, der völlig jenem gleicht, den man mit festen und trockenen natürlichen Wachsarten erzielt.

Zur Gewinnung eines wachsartigen Körpers aus Wollfett behandelt man das verseifte Handelsrohmaterial bei gewöhnlicher Temperatur mit 60—70proz. Spiritus, vermischt den festen weißen Brei nach genügendem Waschen mit dem gleichen Volumen Wasser, das Mineralsäure enthält, erhitzt bis zum Abdestillieren des Spiritus, läßt das Wasser ab und gießt die geschmolzene, hellgelbe, geruchfreie Wachsmasse, die dem Bruch nach dem Carnaubawachs, nach Schmelzpunkt und Knetbarkeit jedoch dem Bienenwachs ähnlich ist, in Formen. Die Verseifung des Wollfettes erfolgt so weit, bis eine gezogene Probe wachsartige Eigenschaften hat und über 50° schmilzt. Die abfallenden Laugen von der Verseifung werden wie üblich auf Wollfett-Fettsäure verarbeitet. **(D. R. P. 286 244 und 286 245.)** Nach dem Zusatzpatent verarbeitet man das Wollfettsaponifikat in der Weise auf hochschmelzende Fettsäuren und wasseraufnahmefähige Neutralstoffe, daß man dem gewaschenen Saponifikat mit geeigneten Lösungsmitteln das Unverseifbare entzieht, und aus der ungelöst zurückbleibenden Seife mittels Säuren die Fettsäuren abscheidet. Diese stellen bei 77—78° schmelzende, gut bleichbare, dem Carnaubawachs ähnliche Massen dar, die zur Kerzenfabrikation und als Hartwachsersatz dienen können. **(D. R. P. 329 232.)**

Zur Gewinnung einer Wachsmasse verrührt man die Alkaliseifen des Wollfettes mit warmem Wasser zu einem dünnen Brei, fällt mit einem Magnesiumsalz die Magnesiumseifen aus, löst den entwässerten Niederschlag in kochendem Spiritus, filtriert und erhält aus dem kalten Filtrat einen hellen, krystallinischen Brei, den man mit Mineralsäure zerlegt, um das Wachs zu separieren. Das Produkt ist in den üblichen Lacklösungsmitteln löslich und kann wie jedes andere Wachs verwandt werden. **(D. R. P. 286 244 und 326 988.)**

Zur Gewinnung wachsartiger Alkohole hydriert man Wollfett durch Wasserstoffanlagerung, verseift die Masse und behandelt sie mit in Wasser unlöslichen Extraktionsmitteln. **(D. R. P. 353 048.)**

Zur Gewinnung wachsartiger Körper chloriert man Naphthalin in Abwesenheit von Überträgern zwischen 100 und 170° bis zu einer Gewichtsvermehrung des Produktes um 50—57%. Der Körper enthält etwa 4 Chloratome und zeigt gegenüber den höher chlorierten Naphthalinen den Vorteil völlig wachsartiger Beschaffenheit. Weichere Wachse erhält man, wenn man die Chlorierung nur bis zu einem Schmelzpunkt des Produktes von 118—120° treibt, härtere Wachse schmelzen bei 126—128°. **(D. R. P. 319 258.)** Nach dem Zusatzpatent unterbricht man die Chlorierung, wenn das Produkt einen Schmelzpunkt von 110—118° und einen Chlorgehalt bis zu 58% zeigt, und bläst dann bei etwa 200° Luft oder indifferente Gase durch die Masse, um sie vom Chlorüberschuß zu befreien. **(D. R. P. 322 794.)**

Nach **D. R. P. 346 697** erhält man wollfett- oder wachsartige Gemische durch Chlorierung hochmolekularer aliphatischer Kohlenwasserstoffe und folgende Behandlung der Chlorprodukte mit Luft in Gegenwart eines Sauerstoffüberträgers bei höherer Temperatur.

Nach einer Notiz in **Chem.-Ztg. 1922, 203** erhält man ein wachsartiges, zur Herstellung von elektrischen Isolationsartikeln geeignetes Material durch Kondensation von Phenol mit Fur-

furol, das man in einer Ausbeute bis zu 7% aus Maiskolben durch Behandlung mit Wasserdampf unter hohem Druck gewinnt. **(Bd. IV [447]).** Vgl. den Abschnitt Kunstharze.

Über die Eigenschaften seines künstlich erzeugten Bienenwachses berichtet **E. v. Boyen** ohne Angabe des Herstellungsverfahrens in **Chem.-Ztg. 1922, 185.**

Siehe auch Wollfettpräparate **[330].**

Fett- und Ölgewinnung.

337. Allgemeines über Pressen und Preßgut.

Deutschl. Raps (Rübsen) 1/2 1914 E.: 668 499; A.: 4 847 dz.
Deutschl. Erdnüsse 1/2 1914 E.: 889 540; A. (mit Sesam): 257 dz.
Deutschl. Sesam 1/2 1914 E.: 882 370; A. (mit Erdnüssen): 257 dz.
Deutschl. Baumwollsamen 1/2 1914 E.: 1 209 731; A. (m. a.): 2 304 dz.
Deutschl. Sojabohnen (Ricinus u. a.) 1/2 1914 E.: 865 231; A. (m. a.): 2 304 dz.
Deutschl. Palmkern 1/2 1914 E.: 1 132 050; A. (m. a.): 2 304 dz.
Deutschl. Kopra 1/2 1914 E.: 829 563; A.: 5 733 dz.

Die Benutzung der tierischen Öle und Fette reicht bis in die ältesten Zeiten zurück. Das Ausschmelzen des Fettes beim Braten, das Auspressen der ölreichen Früchte und Samen dürfte schon in frühesten Epochen bekanntgewesen sein. Das Olivenöl steht wohl wegen seiner leichten Gewinnung am längsten in Verwendung; es diente zur Bereitung von Speisen, Opfern, Haarsalben und zum Füllen der Lampen. Später erst dürfte das Auspressen aus ölführenden Samen gefunden worden sein, das heute, seit der Erfindung der hydraulischen Presse und Einführung der Extraktionsmethode, größte wirtschaftliche Bedeutung hat.

Die fabrikmäßige, moderne Öl- und Fettgewinnung beruht hauptsächlich auf dem Auspressen und Extrahieren; Auskochen, Ausschmelzen oder Ausschleudern von Pflanzenfetten oder -ölen findet nur selten statt.

Beim Preßverfahren wird aus den zerkleinerten Pflanzenteilen durch Druck das Öl zum Ausfließen gebracht. Manche Früchte, z. B. Oliven, geben schon beim Lagern und Zerkleinern einen Teil ihres Ölreichtums ab, andere ölärmere Saaten erfordern oft stärkeren Druck, meist unter gleichzeitiger gelinder Wärmezufuhr, um genügende Ausbeute zu erreichen. Je nach der Samenbeschaffenheit variiert der Druck von 1—500 Atm. Starker Druck, intensivste Vermahlung und niedrige Temperatur sind für die gute Ölausbeute wichtige Faktoren. Durch Beobachtung größter Vorsicht beim Auspressen erreicht man sehr reine Öle. Je nach der Beschaffenheit der Produkte wird in der Ölindustrie von kalt und warm gepreßten Ölen, von Ölen erster, zweiter, dritter Pressung gesprochen.

Eine ausführliche Abhandlung über die Verarbeitung der Oliven zur Ölgewinnung von **H. Mastbaum** finden sich in **Chem.-Ztg. 1922, 699.** — Siehe auch **Bd. IV [547]**: Speiseöle.

Die Rückstände der Pflanzenölgewinnung betragen meist mehr als die Hälfte des Gewichtes des Rohproduktes. Sie enthalten neben geringen Fettmengen das im Ölsamen enthaltene Eiweiß und die Kohlenhydrate. Diese wertvollen Bestandteile machen die Preßkuchen geeignet zum Viehfutter und als Düngemittel; mit diesem Dünger wird neben dem im Protein enthaltenen Stickstoff auch der Kali- und Phosphorgehalt des Rückstandes dem Boden nutzbar zugeführt. **(Bd. IV [405]** u. **[612].)**

Zur Vorbereitung der Ölsaat für das Pressen setzt man dem Material trockenes Kochsalz zu und behandelt das Gemenge vor oder während seiner Zerkleinerung derart mit überhitztem Dampf, daß sich flüssiges Wasser nicht abzuscheiden vermag und daher auch keine Salzlösung entsteht. Es ergeben sich zahlreiche Vorteile, so vor allem die Möglichkeit bei höheren Temperaturen (bis zu 70°) pressen zu können, ohne daß die Beschaffenheit des Öles leidet. Dadurch wird die Preßdauer erheblich abgekürzt und das Öl von den, als Folge des Kochsalzzusatzes, völlig geronnenen Eiweißstoffen befreit, läuft klar ab, da das Salz auch die Schleimstoffe und die färbenden Substanzen im Preßkuchen zurückhält. **(D. R. P. 275 450.)**

Die Gewinnung von Öl aus Ölsaaten durch Pressung ist ferner z. B. in **D. R. P. 340 758** beschrieben.

Über die Ölfabrikation als Nebenbetrieb mit Verwendung kontinuierlicher Ölpressen des Systems **Anderson** oder **Krupp** (Magdeburg) macht **G. König** nähere Angaben in **Seifens.-Ztg. 42, 139, 165 u. 187.**

338. Preß- und Schleuderöle.

Zur Gewinnung des Leinöles **[105]** wird die durch Luftsichtung gereinigte Leinsaat, die keine fremde Ölsaat nicht trocknender Öle und auch keine unreifen Samen und das Öl dunkelgrün färbende Pflanzenteile enthalten darf, zwischen Stahlwalzen, die lose aufeinanderliegen, gemahlen, wobei das Gut fortschreitend dem höheren Druck der auflastenden Walzen ausgesetzt wird. Man leitet dann zur schnelleren Ölabscheidung Dampf in die Masse, knetet das Leinmehl zu einem weichen Kuchen, den man in Preßtüchern eingeschlagen vorpreßt und dann zwischen offenen

Platten unter sehr hohem Druck hydraulisch nachpreßt. Von den holzartigen Preßlingen schneidet man die weichen Ränder, die noch 12% Öl enthalten, ab und setzt diese weiteren Pressungen zu. Nähere Angaben macht **G. H. Pickard** in **Metallurg. Chem. Eng. 1917, 12.**

Vor dem Kriege verarbeitete die deutsche Industrie 560 000 t, das waren 25% der damaligen Leinsaatwelternte.

Die Gewinnung von Olivenöl durch wiederholtes Pressen der Olivenfrucht bzw. der ersten Preßrückstände ist in **Ö. P. v. 29. Dez. 1880** beschrieben.

Die Oliventresteröle gewinnt man aus den Olivenrückständen dadurch, daß man sie vergären läßt, mahlt, mit kochendem Wasser mischt, stark auspreßt und den verbleibenden Kuchen dann noch mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Die so gewonnenen Öle enthalten neben Wasser und unverseifbaren Substanzen erhebliche Mengen freier Fettsäuren, die durch Waschen mit Alkalien entfernt werden können. **(L. Archbutt, Seifens.-Ztg. 38, 253.)**

Zur Ölgewinnung aus Baumwollsamen mahlt man die von den Schalen befreiten Baumwollsaatkerne zu einem groben Mehl, behandelt dieses in Dampfkochapparaten mit Dampf, formt den heißen Brei zu Kuchen und preßt ihn hydraulisch. In **Seifens.-Ztg. 42, 931, 971, 995** u. **1038** beschreibt **M. Schanz** auch den kalten Prozeß der Ölgewinnung und den zugehörigen Apparat, der zwar weniger, aber besseres Öl liefert als das Arbeiten nach dem Preßverfahren.

Das Palmöl wird an Ort und Stelle seiner Gewinnung in primitivster Weise durch Einstampfen der reifen Früchte in Erdgruben und einen folgenden 2—8 Wochen währenden Fermentierprozeß gewonnen. Man trennt dann Kerne und Fruchtfleisch, kocht letzteres mit Wasser aus, schöpft das oben schwimmende Öl ab und filtriert es durch Tücher. Dieses entsprechend der primitive Zubereitungsweise im Glycerin- und Ölgehalt stark schwankende Öl wird weiter in der Fabrik durch Zentrifugieren gereinigt, worauf man es durch Erhitzen auf 220—270° oder durch Einblasen von Luft bei 100—150°, oder besser noch um es rein weiß zu erhalten durch chemische Bleiche mit Bichromat oder Permanganat oder Persalzen bleicht. **(E. Luksch, Seifens.-Ztg. 1910, 1251 u. 1280.)**

Nach **A. P. 1 369 265** vermischt man gemahlene Copra vor dem heißen Pressen mit geringen Mengen verdünnter Alkalilösung.

Zur Gewinnung von Erdnußöl befreit man die Samen zwischen rasch rotierenden gefurchten Walzen von ihrer äußeren Schale und entfernt dann auch die innere rote Samenhaut durch Windsichtung auf grobdrahtigen Netzen, wobei allerdings vorgesehen ist, daß die Nüsse völlig trocken sind, da die Samenhaut sich sonst nicht ablöst, zum Teil in das Öl übergeht und es färbt. Man preßt die Samen dann unter hydraulischem Druck aus Roßhaarsäcken das erste Mal kalt, das zweite und dritte Mal bei 30 und 50°, wobei der Druck zwischen 30 und 60 Minuten wirksam bleibt und in seiner Stärke dem Material angepaßt werden muß, und gewinnt so in der ersten leichten Pressung 16—18%, in der zweiten nassen Pressung 7—8% und in der letzten warmen Pressung ebenfalls 7—8% des, in letzterem Falle jedoch nur noch zur Seifenfabrikation verwendbaren Öles. Das so erhaltene dicke, trübe Arachisöl wird filtriert, zur Bleichung mit Knochenkohle oder besonders mit Walkerde verrührt und zeigt dann leicht grünstichige gelbe Farbe. Die Ölkuchen enthalten noch 79% Öl; sie wurden früher in Marseille ausschließlich mittels Schwefelkohlenstoffes in kontinuierlichem Betrieb entölt. Der Rückstand wird zur Vermeidung der Gärung sofort getrocknet und als Düngemittel verkauft, das Öl dient fast ausschließlich zur Seifenfabrikation. Neuerdings kommen auch Extraktionsmethoden besonders mit Schwefelkohlenstoff oder Benzin in Betracht, die neben dem Öl auch wertvolle, als Futtermittel verwendbare Erdnußmehle ergeben. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 1034.)**

Zur Ölgewinnung erhitzt man die Samen oder Nüsse bis zur Austreibung des Wassers und bis die Masse halb flüssig geworden ist, trocken und schleudert das Gut dann aus. **(Norw. P. 33 695.)**

Nach **E. P. 179 191** behandelt man das Ölgut vor der Pressung bis zu einer Gewichtszunahme von 10—14% mit Dampf oder zerstäubten Wasser und preßt dann die Masse heiß oder kalt aus.

339. Fettextraktion allgemein.

Wolff, H., Die Lösungsmittel der Fette, Öle, Wachse und Harze. Stuttgart 1922.

Über Öl- und Fettextraktoren siehe die ausführliche Abhandlung von **Kausch** in **Zeitschr. d. Öl- u. Fettind. 1922, 23 ff.**

Über die Extraktion öl- oder fetthaltiger Materialien, Rentabilität einer Extraktionsanlage und weitere Betriebseinzelheiten berichtet **S. Zipser** in **Seifens.-Ztg. 41, 479.**

In einer fortlaufenden Abhandlung in **Öl- u. Fettind. 1919,** beginnend **S. 286** bespricht **R. Bratter** Chemie und Technologie der wichtigsten Fettextraktionsmittel und verbreitet sich über die an diese Lösungsstoffe zu stellenden Anforderungen.

Eine Aufzählung der giftigen Extraktionsmittel für wasserunlösliche Körper (Fette, Öle, Wachse, Harze) von **Lewin** findet sich in **Zeitschr. f. Öl- u. Fettind. 1920, 439.**

Selbst beim besten Preßverfahren bleiben in den Rückständen 5—12% Fett; dieser Verlust tritt bei den Extraktionsmethoden nicht ein. Man behandelt die zu extrahierenden, zerkleinerten Samen mit fettlösenden Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff, Benzin, Chloroform, Schwefeläther oder Tetrachlorkohlenstoff; die übrigen Samenbestandteile wie Eiweiße, Kohlenhydrate usw. werden nicht angegriffen und das kostspielige Lösungsmittel wird nach dem Verdampfen in ge-

eigneten Kondensationsanlagen zurückgewonnen, während das Öl zurückbleibt. Aber auch die Anlage- und Betriebskosten sind bei der Extraktion niedriger, wobei allerdings die öl- oder fetthaltigen Materialien vor der Extraktion sehr gut getrocknet werden müssen, da feuchte oder gar nasse Stoffe wohl gepreßt, nicht aber extrahiert werden können.

Über ein Verfahren der Naßextraktion von Fett und Wachs aus Torf, Braunkohle, Abwasserschlamm und ähnlichen, stark wasserhaltigen Materialien ohne vorherige Trocknung siehe **D. R. P. 179 449.**

Trotzdem konnten die Preßverfahren durch die wirtschaftlich besser arbeitenden Extraktionsmethoden nicht völlig verdrängt werden. Als Nachteil der letzteren ist hervorzuheben, daß der Extraktionsrückstand stets noch schwer völlig wiedergeminnbares Lösungsmittel zurückhält; daß die durch Verdunstung herbeigeführten, nie ganz zu vermeidenden Verluste an Lösungsmittel wirtschaftlich sehr in Betracht kommen, und daß im allgemeinen die Extraktionsöle nicht den hohen Reinheitsgrad haben wie die gepreßten Öle. Denn das Extraktionsmittel löst aus dem Ölsamen noch Farbstoffe, Harze usf. mit heraus, die mit kleinen Resten des Lösungsmittels zusammen die gewonnenen Öle verunreinigen. Handelsmäßig werden gepreßte von extrahierten Ölen scharf unterschieden; ebenso werden die Rückstände als Preßrückstand (Ölkuchen, Preßkuchen) und Extraktionsmehl gehandelt.

Nach Angaben in **Chem.-Ztg. Rep. 1922, 41** bewährt sich die Extraktionsmethode besonders bei Raps, Sojabohnen und anderem nicht zu Speisezwecken dienendem Öl; Baumwollsaatöl wird am besten durch Pressung gewonnen, bei der Gewinnung von Leinsamenöl sind beide Verfahren ziemlich gleichwertig.

Die Extraktionsapparate sind im allgemeinen so eingerichtet, daß das Lösungsmittel bei schwieriger extrahierbaren Stoffen, z. B. bei Saaten, in hintereinandergeschalteten Diffusionsbatterien zur Einwirkung gelangt, während man Knochen am besten in großen Einzelapparaten unter Anwendung der Dämpfe des Lösungsmittels extrahiert. Überhaupt sind nach **A. Kosel** für die verschiedenen öl- oder fetthaltigen Stoffe, ebenso wie zur Entfettung von Drogen, Leder, Flüssigkeiten oder pharmazeutischen Präparaten Spezialapparate nötig, die besonders beim Arbeiten mit explosionsfähigen Lösungsmitteln mit allen Schutz- und Hilfsmitteln ausgestattet sein müssen. **(Seifens.-Ztg. 41, 1319 u. 1342.)**

Ein Fettextraktionsgefäß aus zwei ineinanderbefindlichen Behältern bestehend, deren Zwischenraum durch die Extraktionsflüssigkeit ausgefüllt ist, ist z. B. in **D. R. P. 205 423** beschrieben. Siehe ferner z. B. den Extraktionsapparat für öl- und fetthaltige Materialien nach **D. R. P. 266 131.**

Zur Extraktion von Fetten oder Ölen erhitzt man das zu entfettende Rohmaterial in demselben Fett oder Öl bis zur völligen Austreibung des Wassers und erzielt so völlige Entwässerung des Materials ohne es zu schädigen, da hohes oder langes Erhitzen vermieden wird. Schließlich wird wie üblich extrahiert und nach Entfernung des Lösungsmittels die Aufarbeitung wie gewöhnlich vollzogen. Bei der Anwendung von Knochen als Extraktionsmaterial ergibt sich bei Anwendung des Verfahrens (Entwässerung in Knochenfett) namentlich im Hinblick auf die spätere Leimgewinnung der besondere Vorteil der Schonung des Materials. **(D. R. P. 197 725.)** Nach dem Zusatzpatent ersetzt man das Knochenfett bei Entwässerung der Knochen durch **Talg**, der nicht nur den Schmelzpunkt des extrahierten Materials erhöht, sondern auch aus den frischen Knochen, deren Talgdrüsen noch nicht zerstört sind, noch Talg aufzunehmen vermag. **(D. R. P. 208 443.)**

Verfahren und Vorrichtung zur Wiedergewinnung von flüchtigen Lösungsmitteln aus den mit ihnen behandelnden Materialien (z. B. Ölkuchen) sind in **D. R. P. 324 142** beschrieben.

340. Einzelverfahren der Fettextraktion.

Über die Gewinnung der fetten Öle durch Extraktion der Samen mit Canadol, unter welchem Namen ein sehr flüchtiger und leichter, flüssiger Kohlenwasserstoff, aus dem canadischen und pensylvanischen Petroleum gewonnen, verstanden wurde, siehe **Vohl, Dingl. Journ. 182, 319.**

Die Extraktion der Oliventrester mittels Schwefelkohlenstoffes oder durch Tetrachlorkohlenstoff und die Vorteile, die sich durch Vereinigung der Extraktions- mit Holzdestillationsanlagen zur Aufarbeitung der erschöpften Oliventrester bieten würden, beschreibt **R. Jürgensen** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 1546.**

Über die Extraktion von Olivenschalen mit verschiedenen Extraktionsmitteln siehe **F. Canzoneri** und **G. Bianchini**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 627.**

Zur Extraktion ölhaltiger Substanzen führt man die gemahlenen Nüsse, Bohnen, Früchte oder Samen durch ein Lösungsmittel durch und bringt das mit Öl beladene Lösungsmittel zur Führung eines stetigen Betriebes an dem Punkte seiner größten Sättigung kontinuierlich in besondere Absetzgefäße, deren Bau die stete Wiederverwendung des Lösungsmittels ermöglicht. Als solches eignet sich am besten Schwefelkohlenstoff. **(D. R. P. 119 134.)**

Über Extraktion von mit poröser Kohlenschlacke gemischten Fetten und Abfallfetten mittels Benzins in besonderen Stufenextraktionsapparaten berichtet **Stom** in **Seifens.-Ztg. 1904, 832.**

J. Davidsohn und **W. Wrage** stellten fest, daß unter vier sorgfältigst von Fettsäuren befreiten Ölen, Rüböl und Olivenöl sich in Alkohol wesentlich weniger lösten als Cotton- und Leinöl. Ferner fanden sie, daß die Löslichkeit des Neutralöles im Alkohol erst zunimmt, wenn das Öl an Fettsäure stark angereichert wird; im übrigen beeinflußt jedoch auch ein hoher Gehalt an freien

Fettsäuren die Löslichkeit der Neutralöle in geringerem Maße, als man allgemein annahm. **(Chem. Rev. 22, 11.)**

Die Zerlegung von Ölgemischen mittels hochgrädigen Alkohols nach einem Waschverfahren, das auf den verschiedenen spezifischen Gewichten des vom Extrakt befreiten Ölgemisches und der Extraktlösung beruht, ist in **D. R. P. 338 294** beschrieben.

Zur Abscheidung der öligen Bestandteile aus Fetten und Wachsarten behandelt man diese bei gewöhnlicher Temperatur mit Aceton, zieht die die weichen Bestandteile enthaltende Acetonlösung von den Rückständen ab, fällt aus ihr durch vorsichtigen Wasserzusatz zuerst die öligen Stoffe aus, trennt diese ab und fällt dann durch größeren Wasserzusatz auch die festen Bestandteile. **(D. R. P. 144 368.)**

Zur Extraktion von Fetten aus ihren Gemischen mit Seifen, Salzen, Oxyden oder anderen anorganischen Stoffen verwendet man nach **D. R. P. 181 400** und **181 401** an Stelle von Aceton seine zwischen 67 und 170° siedenden Homologen. Je nach der Temperatur, die man bei dem Extraktionsverfahren anwendet, kann man die Fette allein oder auch zugleich die Seifen von den anorganischen Stoffen trennen, im letzteren Falle scheidet sich dann beim Abkühlen die gesamte Seife ab und es hinterbleibt eine Lösung, die alles Fett enthält. Die Lösungsfähigkeit der billigen Acetonhomologen für Fette nimmt mit steigendem Molekulargewicht bei nur wenig erhöhter Temperatur zu, diejenige für Wasser und wasserlösliche Substanzen hingegen ab, so daß die Extraktion mit steigendem Molekulargewicht und Siedepunkt schneller verläuft. Diese Extraktionsmittel haben außerdem den Vorteil, sich mit Seifen nicht zu emulgieren und sie neigen darum auch nicht zur Bildung gelatinierender Substanzen. Um dem Gelatinieren auch der erkalteten Lösung vorzubeugen, setzt man den höher siedenden Ketonen einen geringen Prozentsatz der niedrig siedenden Homologen zu.

Über die technische Extraktion von Fetten und Ölen mit Naphtha als billigstes Extraktionsmittel siehe den Hinweis auf eine Arbeit von **W. M. Booth** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 617.**

In **Seifens.-Ztg. 1911, 1120** wird als Lösungsmittel für Bitumen, Montanwachs usw., aber auch als Extraktionsmittel von Fett, das Naphthalin vorgeschlagen, da es billig ist, sich aus den Lösungen bei niederer Temperatur durch Wasserdampf entfernen läßt und weniger feuergefährlich ist als Benzin und Schwefelkohlenstoff.

Nach **D. R. P. 179 449** behandelt man Rohstoffe, die feucht sein können, mit den Dämpfen eines unter 100° siedenden Lösungsmittels (Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Äther) und kondensiert die Dämpfe des Lösungsmittels mit den Wasserdämpfen in einer besonderen Vorlage. Außer den genannten Rohmaterialien kann man auch Wolle oder ganze Früchte, we z. B. frische Palmkerne, ohne vorhergehendes Trocknen extrahieren.

Zur Gewinnung des Öles aus Ölsamen behandelt man das Rohmaterial vor oder während der Trennung des Öles evtl. unter Benützung von Extraktionsmitteln (z. B. 1400 l Benzin) mit aliphatischen, sauerstoffhaltigen Stoffen, die eine Methylengruppe enthalten (z. B. 5 l einer 40proz. wässerigen Formaldehydlösung) und erhitzt nun im geschlossenen Behälter auf 100—120°. Man erzielt so nicht nur den Vorteil schnellerer Trennung, sondern beeinträchtigt auch nicht die Verwendbarkeit der Rückstände für Futterzwecke, da beim Übertreiben des Benzins der Formaldehyd mitgerissen wird. Statt des Formaldehyds kann man auch zahlreiche andere ähnliche Körper, die in der Patentschrift aufgezählt sind, verwenden. **(D. R. P. 269 195.)**

Zur Entfernung der freien Fettsäure behandelt man Fette oder Öle bei Gegenwart von Wasser mit solchen Lösungsmitteln, die Fett und Fettsäuren schon in der Kälte lösen (Pyridin) und sich leicht mit Wasser mischen. Man setzt soviel Wasser zu bis alle Neutralfette ausgeschieden sind, während die freien Fettsäuren noch gelöst bleiben. Für glycerinarme Fette nimmt man als Lösungsmittel Aceton. **(D. R. P. 389 027.)**

Ein Verfahren der Extraktion von Fettstoffen mittels flüssiger Kohlensäure als Extraktionsmittel ist in **D. R. P. 168 057** beschrieben.

Nach einer Angabe von **Plauson** in **Chem.-Ztg. 1922, 555** eignet sich zur selektiven Extraktion von Kohlen, Torf, festen und flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen, auch zur Ölraffination und zur Abscheidung von Paraffin oder Ceresin eine Lösung von Schwefeldioxydgas in Aceton oder eine Mischung von flüssiger schwefliger Säure mit Aceton.

Beim Extrahieren von ölhaltigem Gut zieht man das ölhaltige Lösungsmittel, z. B. Benzol, ab, preßt den Rückstand unter Luftabschluß und entzieht dem zerkleinerten Preßkuchen durch Dampf das noch in der Masse verbliebene Lösungsmittel. Eine Anlage zur Ausführung des Verfahrens ist in **A. P. 1 410 822** beschrieben.

Zur Gewinnung der Nutzstoffe der Kalmuswurzel extrahiert man das zerkleinerte Material mit einem organischen Lösungsmittel, unterwirft den Auszug zwecks Trennung des ätherischen vom fetten Öl der Destillation und verzuckert den stärkereichen Extraktionsrückstand, um ihn durch Vergärung weiter auf Spiritus zu verarbeiten. Man gewinnt etwa 30% ätherisches und 5% fettes Öl neben schließlich verbleibenden Rückständen, die als Futtermittel dienen können. **(D. R. P. 307 623.)**

341. Fettextraktion mit Halogenkohlenwasserstoffen. — Wiedergewinnung der Fettlösungsmittel.

Die Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff an Stelle des Schwefelkohlenstoffes zur Öl- oder Fettextraktion ist schon älteren Datums. In **D. R. P. 58 571** wird auf die Vorteile dieser

Methode, besonders bei der Früchte- und Samenextraktion, hingewiesen. Vgl. das Verfahren zum Extrahieren von Fettstoffen mit Tetrachlorkohlenstoff in zwei miteinander kommunizierenden Extraktionsapparaten nach **D. R. P. 229 526**, ferner **D. R. P. 237 497**: Verfahren und Vorrichtung zum kontinuierlichen Extrahieren von Öl aus Ölfrüchten mit Benützung von Kohlenstofftetrachlorid nach dem Gegenstromprinzip.

Tetrachlorkohlenstoff in wasserfreiem Zustande oder mehr noch zu gleichen Teilen mit Wasser gemischt wird durch Metalle in erheblichem Maße zersetzt. So lösen sich z. B. Schmiedeeisen, Gußeisen, Kupfer, Blei und Nickel in derselben Reihenfolge zu 2; 4; 0,5; 1,3; 0,2; 0,4 tausendstel Prozent als Chloride in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff, zu 0,35; 0,1; 0,31; 0,01 und 0,0008% in jenem wässerigen Gemenge, und noch größer ist die Zersetzungsgeschwindigkeit natürlich, wenn zerkleinertes Metall vorliegt, in welchem Falle sich Kupfer sogar zu 1,5% im Tetrachlorkohlenstoff löst. Bei der Wahl der Gefäße für Extraktions- oder Reinigungszwecke ist hierauf Bedacht zu nehmen. **(Chem. Rev. 1907, 142.)**

Außerdem ist das Lösungsmittel wegen der entstehenden Verluste und weil es wesentlich teuerer ist als Benzin nur in großen Verhältnissen, z. B. in Ölfabriken, die bedeutende Vorräte an feuergefährlichen Stoffen beherbergen und daher bedeutende Versicherungsprämien zahlen müssen, als Benzinersatz-Extraktionsmittel anwendbar, weiter auch in Spezialfabriken, die feuchte Rohstoffe zu extrahieren haben, so daß sie mit Benzin nicht arbeiten können. Knochenfett-Extraktionsanlagen mit billigem und feuerungefährlichem Rohmaterial, die nicht mit allzugroßen Vorräten rechnen müssen, können das Tetra, wie das Produkt gekürzt genannt wird, nur auf Grund genauester Kalkulation einführen. **(M. Stern** und **O. Brücke, Chem. Rev. 1905, 236** u. **299;** vgl. **J. Hirsch, Seifens.-Ztg. 1905, 799.)**

Nach **D. R. P. 305 768** und einer Zusatz Anm. extrahiert man die Fettstoffe z. B. aus Abwasserschlamm mit Halogenkohlenwasserstoffen erst nach Überführung der Fette in Kalkseifen, die in Tetra usw. leicht löslich sind. Dieses Verfahren ist besonders dann mit Vorteil anzuwenden, wenn die Aufschließung des zu extrahierenden Materials mit Säure erfolgt bzw., wenn das Fett in Form von Fettsäuren oder als Seife vorhanden ist. Die Einwirkung des Halogenkohlenwasserstoffes auf das Eisen wird, da die Fettsubstanz vor der Extraktion in Kalk- oder Magnesiaseife übergeführt wird, so weit herabgedrückt, daß eiserne Apparate verwendet werden können.

Nach **Chem.-Ztg. 1907, 1095** sind die aus Acetylen und Chlor hergestellten Verbindungen: Di-, Tri- und Perchloräthylen ebenso wie das Tetra- und Pentachloräthan ausgezeichnete Lösungs- und Extraktionsmittel für Fette. Die Äthylenverbindungen haben den Vorteil, sich bei Gegenwart von Wasser völlig indifferent gegen Metalle, insbesondere gegen Eisen, zu verhalten. Die Äthanderivate greifen hingegen bei Gegenwart von Wasser Schmiedeeisen an, ebenso sind sie gegen Alkalien empfindlich, da sie z. B. beim Erhitzen mit Kalkbrei unter Salzsäureentwicklung in die entsprechenden ungesättigten Verbindungen übergehen.

Aus Versuchen, die **S. G. Sastry** über den Einfluß chlorierter Kohlenwasserstoffe auf Metalle anstellte, geht hervor, daß Tetrachloräthylen und Pentachloräthan Aluminium, besonders in Gegenwart von Feuchtigkeit, bei zehnstündigem Erhitzen am Rückflußkühler vollständig zerstören, während Di- und Trichloräthylen, vermutlich wegen der geringeren Abspaltung vonSalzsäure, gelinder wirken. Auch alle anderen Metalle (Eisen, Stahl, Nickel, Kupfer, Blei) wurden besonders unter den Bedingungen, die in der Praxis bei der Extraktion von Ölsamen herrschen, von diesen Extraktionsmitteln mehr oder weniger angegriffen. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 246.)**

Von allen Halogenderivaten der aliphatischen Kohlenwasserstoffe ist das Trichloräthylen C_2HCl_3 als Extraktions- und Reinigungsmittel am besten geeignet. Es siedet ähnlich wie Benzin bei 87°, gefriert bei minus 70° und greift eiserne Apparate zum Unterschied von Tetrachlorkohlenstoff kaum an, doch empfiehlt es sich immerhin die mit dem Stoff in Berührung kommenden Eisenapparatteile etwas kräftiger zu bauen. Die narkotische Wirkung der Dämpfe ist geringer als jene des Benzins, doch ist jede Explosions- und Feuersgefahr ausgeschlossen, da es auch als Dampf oder im Gemenge mit Luft nicht brennt. In steigendem Maße werden daher auch Apparate zur Verwendung dieses Extraktionsmittels bei der Abwasserschlamm- oder Ölsaatentfettung, zur Holzentsaftung, Harzgewinnung usw. gebaut. **(A. Voigt, Chem. Apparatur 1917, 177** u. **187.)**

Während das durch Extraktion der Olivenpreßlinge mit Schwefelkohlenstoff erhaltene Sulfuröl nur für untergeordnete Zwecke Verwendung finden kann, soll man nach **Kuckhoff** bei Anwendung von Trichloräthylen als Extraktionsmittel ein sehr reines geruchloses Öl erhalten, das für Speisezwecke nutzbar gemacht werden kann. **(Seifens.-Ztg. 1921, 310.)**

Die Verwendung des Trichloräthylens bei Extraktion von Ölsaaten und Knochen beschreibt Zipser in **Seifens.-Ztg. 1920, 935.** Vgl. **Tern, ebd. S. 874.**

Zur Gewinnung des Maisöles entkeimt man den Mais bevor er zur Spiritusfabrikation verwendet wird und erhält aus den Keimlingen das Öl, das durch einen Hydrierungsprozeß in hartes Fett von bester Qualität übergeführt werden kann. Wenn man nun den Mais vor der Vergärung nicht entkeimt, so bleibt das ganze Öl in der Schlempe, neigt leicht zum Ranzigwerden und setzt so ihren Futterwert herab. Nach **Bela Lach** empfiehlt es sich, dieses Öl aus der Schlempe zu extrahieren, und zwar nicht mit Benzin, sondern mit dem feuerungefährlichen, schneller extrahierenden Trichloräthylen. Das gewonnene Maisöl ist tief dunkelrot und enthält, je nach dem Alter der Schlempe oder des Maises, mehr oder weniger freie Fettsäuren, so daß es raffiniert werden muß und dann allerdings ein vorzügliches Material für die Fabrikation von

Schmierseifen liefert. Die nach der Autoklavenspaltung (weniger geeignet ist die Twitchellspaltung) erhaltenen Fettsäuren lassen sich rein weiß erhalten. **(Seifens.-Ztg. 40, 472 u. 506.)**

Ein Lösungsmittel für Extraktionszwecke, bestehend aus einem Gemisch von Äthyl- und Methylchlorid erhält man nach **E. P. 152 550/1919.**

Ein Verfahren zur Wiedergewinnung von Lösungsmitteln bei der Extraktion fetthaltiger Stoffe in einem besonderen, nach dem Gesetz der kommunizierenden Röhren gebauten Apparat, ist in **D. R. P. 178 185** beschrieben. — Vgl. den Kondensator für Benzindämpfe bei Extraktionsanlagen für Palmkernöl oder dgl. nach **D. R. P. 262 194.**

Zur Entfernung des in festen Extraktionsrückständen enthaltenen Fettlösungsmittels behandelt man das extrahierte Material zur Verdrängung des Extraktionsmittels mit säure- oder alkalihaltigem Wasser, und bewirkt so zugleich eine konservierende Wirkung auf bestimmte, z. B. leimgebende Materialien, wenn die Rückstände von Knochen, Leder oder Haut herrühren. **(D. R. P. 156 062.)** Nach Abänderungen des Verfahrens behandelt man das Extraktionsgut vor der Extraktion mit Säure oder Alkali bzw. mit salzhaltigem Wasser allein und verdrängt nach der Extraktion das Extraktionsmittel durch Wasser bzw. durch das Salzwasser. Man arbeitet mit den Salzlösungen dann, wenn säureempfindliche Gefäße Anwendung finden und hat dann überdies den Vorteil, je nach Wahl des Salzes eine konservierende Wirkung auf das extrahierte Material ausüben zu können. **(D. R. P. 157 406 und 157 407.)** Nach dem Zusatzpatent versetzt man das Extraktionsgut vor der Extraktion mit einem Salz und verdrängt nach der Extraktion das zurückgehaltene Extraktionsmittel durch Wasser. **(D. R P. 161 648.)**

342. Fettschmelze.

Die tierischen Fette und Öle werden den Rohfetten durch Ausschmelzen entzogen. wobei man je nach der Arbeitsweise mit Feuer oder Dampf oder auch durch Erhitzen mit verdünnten Säuren Schmelz-, Dampf- oder Säuretalg erhält. Beim Ausschmelzen bei relativ niederer Temperatur gewonnenes, sehr reines Rinderfett wird mit Premier jus bezeichnet. Das Auspressen animalischer Fettstoffe findet bei der Erzeugung von Fischölen Anwendung. Extrahiert werden Knochenfette, während das Milchfett in bekannter Weise aus der Emulsionsform durch Schlagen und Stoßen als Butter abgeschieden wird.

Die Rückstände bei der Tierfetterzeugung haben geringeren Wert als die der Pflanzenölindustrie. Als sog. Grammeln oder Griefen dienen sie als Futtermittel oder Dünger. Der Phosphorgehalt extrahierter Knochen kommt dem Boden in Form von Knochenmehl zugute; entfettete Milch dient den Caseinfabriken als Rohprodukt. Die in Abwässern gelösten Abfallfette aus den Waschwässern der Wollwäschereien und Tuchfabriken werden entweder durch Kalkmilch (basisches Verfahren) oder durch Mineralsäuren (saures Verfahren) ausgefällt. Auch Wachsarten werden durch Ausschmelzen des Rohproduktes gereinigt. Schweinefett und Talg, besonders Schmerschweinefett und Rindertalg erfahren bei längerem Stehen die größten Veränderungen und werden besonders in zerkleinertem rohem Zustande schon bei 30—35° stark ranzig. Kochsalz wirkt konservierend, besonders aber kann dem Verderben der Fette durch sofortiges Ausschmelzen nach der Gewinnung vorgebeugt werden.

Über Gewinnung von Olein und Stearin durch Ausschmelzen von Talg bei Gegenwart von Braunstein und Weinstein siehe **D. R. P. 67 581.**

Zur Gewinnung krystallinischen, geruchfreien, reinweißen und sehr luftbeständigen Talges wird der von Knochen und Verunreinigungen befreite, sorgfältig ausgewaschene Rohtalg in der Mahl-Waschmaschine ausgewaschen, bis das Wasser völlig klar und geruchlos abläuft und dann im Vakuum von 350—400 mm im Kessel geschmolzen. Man entleert dann den Kesselinhalt in den Klärbottich, läßt das Fett langsam abkühlen, filtriert noch warm und läßt den Talg erstarren. **(A. Nidoff, Seifenfabr. 21, 1284.)**

Zur Gewinnung der festen Bestandteile aus Fetten oder Ölen unter gleichzeitiger Erhöhung ihres Schmelzpunktes mischt man das über seinen Schmelzpunkt erwärmte Ausgangsmaterial mit Wasser, dessen Temperatur wenig unter dem Erstarrungspunkt des Gemenges liegt, zieht das Wasser und das nicht erstarrte Fett ab und wiederholt dieses fraktionierte Ausschmelzungsverfahren in einem besonderen Apparat bis das Produkt den gewünschten Schmelzpunkt zeigt. **(D. R. P. 226 187.)**

Zur Gewinnung von Öl aus Nüssen röstet man diese bei etwa 150—180°, entfernt die die Kerne umgebende Haut, zerreibt die Kerne und befeuchtet sie in einem Mischbehälter langsam mit Wasser. In dem Maße als man Wasser zugießt, tritt das Öl aus der dicken Masse aus und steigt an die Oberfläche der Flüssigkeit. Man erhält so mit Wasser von 55° 33% der in den Nüssen enthaltenen 55% Öl, während man den Rest aus der zurückbleibenden Masse wie üblich abscheiden kann. Das abgehobene Öl ist nach dem Durchseihen völlig rein und klar. **(D. R. P. 109 237.)**

Zur Gewinnung von Fett aus Getreidekeimen werden diese mit der gleichen Menge Pfannenstein (Rückstände der Salinenindustrie, bestehend aus Chloriden der Alkalien und Sulfaten der Erdalkalien) in einem offenen Kessel mit Kühlschlangen- und Rührvorrichtung 2 Stunden bei 100—150° C unter Einströmen von überhitztem Dampf und gleichzeitiger Kühlung gerührt. Erforderlichenfalls wird durch Einblasen von Luft das Umrühren und die Verdampfung der Riech-

stoffe befördert. Nach Abstellung des Rührwerkes scheidet sich oben am Kessel eine Schicht freien Öles, darunter eine wässerige Salzlösung, ab, während die noch fetthaltigen Keime am Boden des Kessels bleiben. Die Schichten werden getrennt abgezogen und die fetthaltigen Teile hydraulisch ausgepreßt. Das gewonnene Fett wird durch Einbringen von Eisstückchen schnell abgekühlt, worauf man durch Filtration bei 0° die flüssigen Öle von dem starren Fett trennt und das Öl über Kohle, Glas- oder Marmorpulver durch ein Asbesttuch filtriert. Es hat dann angenehmen Geruch und Geschmack, leicht grünliche Färbung und stellt ein vorzügliches, nicht ranzig werdendes Speiseöl dar. **(A. P. 1 161 481.)**

In **D. R. P. 229 004** und **247 322** sind Vorrichtungen zum ununterbrochenen Ausschmelzen von Fett beschrieben, in denen das aufwärts beförderte Gut langsam eine Schmelzzone passiert. Das Zusatzpatent enthält Angaben über die Abänderung und Verbesserung des Apparates, die es gestatten, die Fleischteile von den auszuschmelzenden Fetteilen vor der Schmelzbehandlung abzusondern und sie für sich zu verwerten, da sie durch den Schmelzprozeß mit in die Grieben übergeführt und dadurch der Nutzbarmachung entzogen werden. **(D. R. P. 247 322.)**

Vgl. auch: Kochkessel für kontinuierliche Bearbeitung von Speck oder Fleisch von Meerestieren, ferner zur Gewinnung von Öl, Fleischmehl und ähnlichen Produkten nach **D. R. P. 260 857.**

Eine Vorrichtung zum Ausschmelzen von Fetten und Ölen aus Abfallstoffen ist in **D. R. P. 199 945** beschrieben.

In **D. R. P. 290 908** ist eine Heizpatrone mit schichtenweise angeordneten Heizmassen zum Schmelzen und Erhitzen von die Wärme schlecht leitenden Stoffen, wie Schnee, Fett u. dgl., beschrieben. Die Mischungen der einzelnen Schichten sind so zusammengestellt, daß die Reaktionstemperatur und die Wärmemengen vom Entzündungspunkt aus sich allmählich steigern, indem entweder in den einzelnen Schichten erst Schwermetalle und dann Leichtmetalle mit Oxyden, Sulfiden, Schwefel u. dgl. zur exothermischen Reaktion gebracht werden oder indem einem Schwermetall schichtweise größere Mengen Leichtmetalle hinzugefügt werden oder indem Oxyde, Sulfide u. dgl. verwendet werden, die durch leichtere Reaktion rascher die Oxydation der genannten Metalle hervorrufen.

Fettspaltung.

343. Allgemeines über Fettspaltung mit Wasser und Säuren. — Alkoholyse.

Eine kurze, übersichtliche Beschreibung der Ausführung der fünf Fettspaltungsverfahren findet sich in **Techn. Rundsch. 1908, 123.**

Die Seifenindustrie, die Stearin- und Glycerinfabrikation beruhen auf der Zerlegung der Glyceride in freie Fettsäure und Glycerin (Verseifung, Hydrolyse). Bei der „Verseifung“ gewinnt man durch Absättigung der freien Fettsäuren Seifen, bei der „Spaltung“ die freien Fettsäuren selbst.

Der Prozeß dieser Art des Molekülzerfalls ist immer eine Wasseraddition, die durch folgende Formel versinnbildlicht wird (R = Säureradikal):

$$\text{Triglycerid (Fett)} + \text{Wasser} = \text{Gycerin} + \text{Fettsäure}$$

$$C_3H_5\begin{cases}OR\\OR\\OR\end{cases} + 3\,H_2O = C_3H_5\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix} + 3\,ROH\,.$$

Diese Reaktion verläuft in drei Phasen; es erfolgt zunächst eine Umwandlung in Diglyceride, darauf in Monoglyceride, bis letztere in Fettsäure und Glycerin zerfallen.

Wasser wirkt ohne nähere molekulare Berührung nur sehr langsam hydrolysierend auf Fette ein. Spuren Wasser enthaltende Fette und Öle bilden bei längerem Lagern leichter freie Fettsäuren als ganz trockene. Die Spaltwirkung von gesättigtem oder überhitztem Wasserdampf ist bei normalen Drucken eine sehr geringe und selbst bei langer Dauer des Prozesses unvollkommen; immer aber wirken Wasserdämpfe stärker als Wasser. Trotz starker Überhitzung des Dampfes verläuft die Fettspaltung zu langsam, um technisch mit dem Arbeiten unter Druck in Wettbewerb treten zu können. Dagegen bewirkt hochgespannter Dampf von 10—15 Atm. im Autoklaven eine vollständige Spaltung des Fettes in Glycerin und Fettsäure. Die Einführung dieses auf Hydrolyse beruhenden Autoklavenverfahrens geschah erstmalig durch **Berthelot** (1854).

Eine moderne Hochdruck-Fettspaltungsanlage beschreibt **Böhm** in **Seifens.-Ztg. 1920, 499.**

Eine weitere Beschleunigung der Fettspaltung wurde erreicht durch Zusatz saurer und alkalisch reagierender oder emulsionsbildender Stoffe. Als saure, spaltungsbeschleunigende Zusätze kommen Mineralsäuren, Bisulfit, fettaromatische Sulfosäuren in Frage. Salzsäure vom spez. Gewicht 1,16 spaltet nach 24stündigem Kochen 75% des Fettes; bei gewöhnlicher Temperatur waren in 7 Monaten erst 65% Fett gespalten. Lebhafter spaltend wirkt konzentrierte und verdünnte Schwefelsäure; die Verseifung kann auf zwei Arten vorgenommen werden: Fett bleibt bei 105—110° C wenige Minuten mit Schwefelsäure in Berührung, worauf mehrstündiges Kochen die Verseifung zu Ende führt. Oder man behandelt das Fett mehrere Stunden lang mit Schwefelsäure bei hoher Temperatur. Mit Bisulfit und schwefliger Säure tritt im Autoklaven bei 170—200° C und 18 Atm. Druck die Spaltung innerhalb 9 Stunden ein.

Wie im vorhergehenden erwähnt, bewirkt Salzsäure in inniger Berührung mit Ölen und Fetten nach längerer Einwirkungsdauer die Spaltung der Triglyceride. Ebenso hydrolysiert Schwefelsäure die Fettkörper, wobei die trocknenden Öle eine stärkere Temperaturerhöhung zeigen als bei nichttrocknenden. Erstere werden sehr viscos und enthalten nach der Einwirkung der Schwefelsäure freie Fettsäure, Glycerin und viel unzersetztes Triglycerid; letztere, die nichttrocknenden Öle, erleiden vollständige Glyceridspaltung in freie Säure und Glycerin. Der sich abspielende Reaktionsverlauf wird verschieden beurteilt. Die richtige Deutung des Prozesses rührt von **Frémy** her, der bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Oliven- und Mandelöl fand, daß Schwefelsäure die Glyceride der Palmitin- und Stearinsäure einfach zerlegt. Bei der Spaltung des Ölsäureglycerids tritt indessen neben der einfachen Zersetzung in Glycerin und freie Ölsäure eine Verbindung dieser beiden Stoffe zu Glycerinschwefelsäure und Oleinschwefelsäure auf. Ferner ist die Ansicht vertreten worden, daß Schwefelsäure sich direkt an das Olein unter Esterbildung anlagert. In neuerer Zeit sind **Frémys** Angaben durch ausführlichere Arbeiten **Herbigs** bestätigt worden. Über das von der Einwirkung auf Olivenöl verschiedenene Verhalten der Schwefelsäure auf Ricinusöl sei auf die Spezialliteratur und [394] verwiesen.

Rohfette, die wenig Glycerin enthalten, spaltet man am besten mit konzentrierter Schwefelsäure, weil ein Teil der ungesättigten Fettsäuren dabei in harte stearinartige Körper umgewandelt wird.

Über den Ersatz der Schwefelsäure in der Seifen- und Fettindustrie während des Krieges, zur Zerlegung der Zink- und Magnesiaseife von der Autoklavenspaltung, zur Entfernung des Aschegehaltes aus aschereichen Fetten, zur Zersetzung seifenhaltiger Abwässer und Freimachung der Fettsäuren aus Rückständen, zur Neutralisation der Unterlaugen und zur Reinigung verunreinigter Fette vor der Spaltung und Verseifung — in manchen Fällen durch Salzsäure, in anderen durch Bisulfat, das bei der Zersetzung von Natronsalpeter durch Schwefelsäure als Abfallprodukt auftritt und 30—32% Schwefelsäure enthält, siehe **Seifenfabr. 35, 718.**

Industriell wird die Spaltung der Fettkörper durch Schwefelsäure in der Stearinindustrie, der Umwandlung der Ölsäure in festes Kerzenmaterial und bei der Herstellung von Türkischrotöl vielfach verwendet. Einzelheiten finden sich in den betreffenden Kapiteln.

Ebenso wie wässerige Säure die hydrolytische Spaltung der Fette bewirkt, tritt unter dem Einfluß von Alkohol und Säure eine gleichartige Spaltung in Fettsäureester ein, deren Bildung durch die Gegenwart eines Fettlösungsmittels erleichtert wird. Man erhält so besonders aus Ricinusöl und anderen in Alkohol löslichen Fetten bei niederer Temperatur und bei Anwesenheit nur geringer Säuremengen leicht isolierbare Fettsäureester, die den natürlichen Fetten den charakteristischen Geruch und Geschmack verleihen und als aromatisierende Zusätze Verwendung finden können. (**H. Haller, Seifens.-Ztg. 1906, 1180.**)

Zur Kenntnis der Alkoholyse der Fette, d. i. die Behandlung mit absolutem Äthylalkohol und Schwefelsäure als Katalysator veröffentlichen **A. Grün und Mitarbeiter** einen Beitrag in **Chem. Umschau 1917, 15 u. 31.** Man erhält z. B. aus 3000 Tl. Tristearin 300 Tl. Distearin, 200 Tl. Monostearin und mehr als 1200 Tl. Stearinsäureäthylester.

Die Veresterung von freier Fettsäure enthaltenden erhitzten Fetten oder Ölen wird nach **Norw. P. 35 074** durch eingeleiteten Glycerindampf bewirkt.

Zur bloßen Abscheidung des Stearins aus dem Fettsäuregemisch behandelte **Pastorovich** (**Chem. Umschau [Rev.] 1904, 1**) die Fettsäuren mit der doppelten bis dreifachen Menge Spiritus, preßte nach 12 Stunden ab und wusch den Rückstand mit Sprit nach. Die Ausbeute betrug 80—90% der Theorie. Hier handelt es sich natürlich nicht um einen Esterisierungsvorgang, sondern um einen einfachen Löse- und Trennungsprozeß.

344. Alkalische Fettspaltung. Allgemeines über Seifen.

Im landläufigen Sinne sind Seifen jene fettsauren Salze, die sich im Wasser unter Schaumbildung lösen: Natronseife, sog. harte Seife (Kernseife, Leimseife) und Kaliseife (weiche Seife, Schmierseife). Wissenschaftlich umfaßt der Begriff alle Verbindungen der Fettsäuren mit Basen; also die Kalium-Natriumverbindungen wie auch die der Schwermetalle (Metallseifen). Bei der Seifenbildung geht folgende Reaktion vor sich:

$$\underset{\text{Fett = Triglycerid}}{C_3H_5{\begin{matrix}/OR\\-OR\\ \backslash OR\end{matrix}}} + 3\,KOH = \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}}} + \underset{\text{Seife}}{3\,KOR}\,.$$

In diesem Sinne verseifen: Ätzalkalien, Oxyde der alkalischen Erden, Oxyde einiger Schwermetalle (Blei-, Zinkoxyd).

Die alkalische Verseifung der Fette mittels Kalilauge wurde von **Chevreul** und **Gay-Lussac** schon 1825 zum Patent angemeldet, die Übertragung des Verfahrens in die **Praxis** scheiterte jedoch vollständig. Erst die Verseifung mit Kalk führte zum Ziele, mit größtem praktischen Erfolge jedoch erst nach Einführung des Druckverfahrens durch **de Milly** (1831). Waren zur Spaltung

in offenen Gefäßen 15% Kalk nötig gewesen, so genügten beim Arbeiten unter 10 Atm. Druck in Autoklaven 2—3%; dadurch wurde auch die entsprechende Menge der zur Zerlegung der Fettsäurekalkseifen nötigen Schwefelsäure gespart, das ganze Verfahren verlief einfacher und wurde wirtschaftlich. Das Jahr 1831 brachte das Ende der Talgkerzenbeleuchtung.

Theoretisch erklärt **Payen** den Millyprozeß unter der Annahme mehrerer Stufen des Prozesses: zuerst die Bildung von basischen oder neutralen, dann von sauren Seifen. **Wagner** glaubt, daß der Kalk den Prozeß nur einleitet, seine Gegenwart aber der weiteren Reaktion zwischen freien Fettsäuren und dem Glycerin entgegensteht. Die Wirkung der Zusätze scheint auf ihren emulsionsfördernden Eigenschaften zu beruhen, so daß der Millyprozeß eine einfache Wasserhydrolyse wäre, die durch Zusätze wie Kalk katalytisch beschleunigt wird.

Die Fettspaltung durch Fermente (fermentative Fettspaltung) beruht ebenfalls auf Emulsionsbildung.

Andere alkalisch wirkende Verbindungen wie Zink- und Bleioxyde (Bleipflaster) vermochten den billigen Kalk natürlich nicht zu verdrängen und auch die Anwendung von Magnesia, Schwefelalkalien, Ammoniak usw. behielt nur für Spezialzwecke oder für theoretische Arbeiten Interesse.

Wagner schlug z. B. statt des Kalkes zur Verseifung des Talges oder des Palmöles die Lösung von Schwefelbarium vor, um die Verseifung des Fettes zu erleichtern und zu beschleunigen. Der gebildete Schwefelwasserstoff sollte verbrannt, die schweflige Säure zur Herstellung von Thiosulfat verwendet werden, das Bariumchlorid der salzsauren Spaltung des fettsauren Baryts hätte als Ausgangsprodukt für Permanentweiß dienen können. **(Journ. f. prakt. Chem. 70, 127.)**

Auch Schwefelalkalien spalten natürliche Triglyceride nach 5—10 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur. Technisch fanden diese Verfahren wegen der lästigen Schwefelwasserstoffentwicklung keine Verwendung. Alkalicarbonate spalten aus Neutralfetten kein Glycerin ab; Carbonatverseifung **[407]** kommt daher nur für Fettsäuren in Frage. Ammoniak verseift bei 110 bis 120° im geschlossenen Rohr. Empfohlen wurde von **Stiepel** diese Art der Fettverseifung unter Druck für industrielle Zwecke.

Zur Spaltung der neutralen Fette, insbesondere des Talges, kann man sich statt der Alkalien auch fertiger Seifen bedienen, die Fette in Gegenwart von Wasser bei 220° vollkommen in Fettsäure und Glycerin zu zerlegen vermögen. **(Pelouze, Journ. f. prakt. Chem. 68, 141.)**

Der normale Verseifungsvorgang mittels Alkalien, also die Spaltung und gleichzeitige Salzbildung, verläuft am raschesten mit 15—20grädiger Kali- oder Natronlauge, doch gilt allgemein, daß fettsäurereiche Fette sich leichter verseifen lassen als Neutralfette, da die durch sofortige Vereinigung der freien Fettsäure mit der Base gebildete Seife als Emulsionsförderer den weiteren Prozeß beschleunigt. Die alkalische Verseifung erfolgt ferner um so rascher, je inniger die Berührung zwischen Fettmolekül und Reagens ist. Das in der Seifenindustrie übliche „Versieden" ist eine unbewußte Anwendung dieser Tatsache, auf Grund deren **Megè-Mouriès** schon im Jahre 1854 sein Verfahren der sog. Emulsionsverseifung ausarbeitete. Sie besteht darin, daß das Fett mit 10% einer Seifenlösung angerührt vor der eigentlichen Spaltung mehrere Stunden sich selbst überlassen bleibt. Auch die allgemein bekannte „kalte Verseifung" beruht auf diesem Prinzip. Unter kalter Verseifung versteht man die Herstellung von Seifen aus Cocosöl oder cocosölhaltigen Fettgemischen mit konzentrierter Lauge bei Zimmertemperatur. Nach 12—20 Stunden sind solche Fette, z. B. auch Mandelöl (bei 25° mit 38grädiger Lauge in 24—36 Stunden) vollständig verseift.

Bei der alkalischen Spaltung mit Natronlauge müssen nicht notwendig solche Mengen der Base angewandt werden, daß sie zur Absättigung der freiwerdenden Fettsäure völlig ausreichen; schon geringere Quantitäten genügen, wobei allerdings die Drucke erhöht werden müssen.

Ein Verfahren, aus Ölen und Fetten das feste Fett von dem flüssigen Fett zu trennen, beruhte auf der Tatsache, daß in dem Rohmaterial mit einer geringeren Quantität Alkali versetzt, als zu seiner Verseifung ausreicht, nur der flüssige Teil verseift wird, dagegen der feste Teil sich ausscheidet. Z. B.: Zu 1000 Tl. Kalkmilch aus 60 Tl. Kalk werden 1000 Tl. Palmöl hinzugesetzt, die vorher auf 93—94° erhitzt worden waren; die Mischung geschieht durch Umrühren am besten mittels Dampfes. Es bilden sich zwei Schichten, die obere aus Palmitin bestehend, die untere die Kalkseife enthaltend, die mit Salzsäure behandelt Elain liefert. Ebenso trennt man aus 95° warmem Palmöl mit 40—50% Natronlauge vom spez. Gewicht 1,2 das Palmitin ab. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1858, 1596.)**

In der Praxis arbeitet man jedoch, da die Vereinigung der Alkalien mit den Fettsäuren nicht in genau stöchiometrischem Verhältnis erfolgt, stets mit überschüssigem Alkali, um haltbare, vollkommen verseifte Handelsware zu erzielen. Der Überschuß an Alkali wird durch „Aussalzen" entfernt. Fügt man nämlich verdünnter Seifenlösung oder eingedampfter hochkonzentrierter Lösung, dem sog. „Seifenleim", genügende Mengen Kochsalz zu, so scheiden sich die gelösten Seifen wegen ihrer Unlöslichkeit in kochsalzhaltigen Flüssigkeiten aus; dabei werden Kaliseifen zum Teil in Natronseifen verwandelt. Dieses allgemein in der Seifensiederei ausgeübte „Aussalzen" reinigt nicht nur die Seife von überschüssigem Alkali, sondern bringt zugleich alle sonstigen Verunreinigungen in die „Unterlauge". Die einzelnen Fette verhalten sich übrigens gegenüber der alkalischen Verseifung, wohl wegen der unterschiedlichen Mischung einzelner Fettsäuren und den voneinander nicht unerheblich differierenden Eigenschaften der einzelnen fettsauren Salze sehr verschieden. Die Mehrzahl der Natronseifen wird schon durch wenig Salz aus den Lösungen gefällt; wenige, besonders Cokos- und Palmkernöl, brauchen zur Ausscheidung hochkonzentrierte Kochsalzlösungen.

Ähnlich wie Kochsalz wirkt das auch technisch verwendete Glaubersalz. Über andere Methoden zur Bindung bzw. Entfernung des freien Alkalis (Ammoniaksalze, Borsäure) siehe [405].

Die Alkalisalze der Fettsäuren sind wasserlöslich, die der niederen leichter, die der höheren nur in heißem Wasser. Neutrale Alkaliseifen sind leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Petroläther, ganz unlöslich in Benzin, Benzol. Saure Seifen verhalten sich abweichend. Lithiumsalze der Fettsäuren sind alkohol- und wasserschwerlöslich, Ammoniakseifen verlieren beim Erwärmen Ammoniak; auch Schwefelsäure entzieht ihnen unter einer Glasglocke die Hälfte der Base.

Von den Erdalkaliseifen und Schwermetallseifen, die durch Umsetzung wässeriger Alkaliseifenlösungen mit den Acetaten oder anderen Metallsalzen hergestellt werden, sind wenige in Wasser und Alkohol löslich. Nur die der niederen Fettsäuren lösen sich in Wasser, fallen aber beim Kochen als basische Salze aus. (Siehe [471], neutrale und medizinische Seifen.)

345. Autoklavenspaltung, Anwendung überhitzten Dampfes.

Das Autoklavenverfahren beruht im Prinzip auf der Spaltung der natürlichen Fette mittels verschiedener Metalloxyde in Dampfwärme unter Druck. Man wendet heute fast ausschließlich das Zinkoxyd an, während man von den anderen Mitteln (Bisulfit, Ammoniak, Natriumaluminat, Kalk, Magnesia usw.) nur noch zum Teil Gebrauch macht. Nach den Angaben des ursprünglichen Patentes arbeitete man mit 0,2—0,6% Zinkoxyd oder Zinkstaub und 25% Wasser während 3—4 Stunden unter einem Druck von 8—9 Atm. **(D. R. P. 28 218.)**

Es wurde auch vorgeschlagen, die Fettspaltung mittels Bleiglätte unter Verwendung von direktem Dampf zu bewirken. Die entstandene Bleiseife wird etwa $^1/_2$ Stunde mit Schwefelsäure gekocht und man erhält nach Abstellen des Dampfes eine oberste Fettschicht, am Boden Bleisulfat und in der Mitte Glycerin. Das Bleisulfat kann leicht wieder in Bleiglätte und Schwefelsäure übergeführt werden. **(W. Schrauth, Seifens.-Ztg. 1908, 441.)** Oder man behandelte die Fette unter einem bis zu 18 Atm. steigendem Überdruck während etwa 9 Stunden zwischen 170—200° im Rührautoklaven mit einer 2,5—3proz. Lösung von schwefliger Säure oder Bisulfit und trennte die Glycerinunterlaugen wie üblich von den Fettsäuren. **(D. R. P. 61 829.)**

Nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1922, 147** eignen sich zur Autoklavenspaltung mit Magnesia der Reihe nach am besten die Talgarten, Walrat-, Palmkern-, Palm- und Leinsamenöl; mit Kalk wurden beim Palmöl die besten Resultate erzielt.

Bei der Autoklavenspaltung entstehen zunächst unter intermediärer Bildung von Mono- und Diglyceriden **(J. Marcusson, Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 32, 502;** vgl. **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, I, 173** und **J. Kellner, Chem.-Ztg. 1909, 453 ff.)** in Wasser unlösliche Seifen, die sich unter Emulsionsbildung im unverseiften Fett auflösen. Diese Emulsionsbildung wird durch den Zusatz geringer Mengen basischen Oxydes (CaO, ZnO, MgO) begünstigt, während das Wasser allein die spaltende Wirkung ausübt und z. B. das Zinkoxyd nur den Zweck hat, mit dem Fett Metallseifen zu bilden, die in der nunmehr mit dem Wasser sich bildenden Emulsion durch den Dampf leichter angegriffen werden. Wendet man jedoch Ätzalkalien an, so entstehen lösliche Seifen, die hydrolytisch gespalten werden, wobei das freiwerdende Alkali fortlaufend neue Fettmengen verseift. Durch Erwärmung wird in beiden Fällen die Reaktion begünstigt, besonders dann, wenn die Fettzerlegung sich in dem Maße zu verlangsamen beginnt, als freie Fettsäuren entstehen. **(C. Stiepel, Seifenfabr. 22, 281.)**

Über ein Fettspaltungsverfahren mit Wasser unter Zusatz geringer Mengen von Calcium- oder Magnesiumcarbonat, Talkum oder Tonerde siehe **D. R. P. 28 464** und **28 465**. In den Schriften ist außer der Apparatur auch die Trennung der Produkte (Glycerin, Stearin und Olein) unter Zusatz von 0,001% Oxalsäure beschrieben.

Nach **E. P. 7578/1885** spaltet man die Fette mit 50% Wasser und 1% Magnesia unter einem Druck von 8 Atm.

Zur Gewinnung von Fettsäuren und Glycerin empfiehlt **B. Lach, Seifens.-Ztg. 1902,** unter 12 Atm. Druck zu arbeiten und 0,5—1% Magnesiumoxyd zuzufügen. Die Verseifung wird während 4—5 Stunden durch Einblasen von Dampf in den Autoklaven bewirkt, worauf man das Glycerinwasser von den Fettsäuren trennt. Letztere werden durch Kochen mit offenem Dampf und verdünnter Schwefelsäure von der Magnesia befreit. Das Glycerinwasser (5—6° Bé) wird kochend mit Kalkmilch versetzt, um die gelösten Fettsäuren zu entfernen, dann wird geklärt und in Vakuumapparaten auf 28grädigen Saponifikat-Rohglycerin verarbeitet [353]. Durch Entfärbung und weitere Destillation wird es weiter gereinigt.

Wenn auch die Autoklavenfettspaltung zu dunklen Fettsäuren führt, die übrigens durch Zusatz von Floridin bei der Bleichung leicht in helle Produkte übergeführt werden können (siehe unten), bietet das Verfahren doch wegen seiner sicheren Arbeitsweise und besonders wegen der ausgezeichneten Beschaffenheit des gewonnenen Glycerins viele Vorteile, so daß die Methode für den einzelnen Fall ausgearbeitet, sich in jeder Hinsicht bewährt. Will man übrigens auch nach diesem Verfahren helle Fettsäuren gewinnen, so muß man das Ausgangsmaterial durch Aufkochen mit verdünnter Schwefelsäure oder unter Zusatz von Alaun oder Kochsalz gründlich reinigen und benützt dann zur Spaltung statt der selten eisenfreien Magnesia Zinkoxyd, dem man 1% des genannten Aluminium-Magnesium-Hydrosilicates (Floridin) zusetzt. Während des Spaltungsvorganges soll man den Druck von 6—7 Atm. nicht überschreiten und vor dem Schließen des

Autoklaven dafür sorgen, daß sämtliche Luft aus dem Apparat verdrängt ist. Ist dann außerdem noch eine Fettsäuredestillationsanlage vorhanden, so kann man auch aus dem billigsten Material (Benzinknochenfett, Sulfuröl, Cottonölreinigungsrückstände, Fisch- oder Abfallfett) sehr helle Fettsäuren gewinnen. (**B. Lach, Seifens.-Ztg. 1907, 581, 602** u. **643.**)

Nach **Keutgen, Seifens.-Ztg. 1912, 551,** braucht man z. B. zur Ausführung der Autoklavenspaltung von 1000 kg Neutralöl 0,5 kg Zinkstaub und 0,8—0,9 kg 66grädiger Schwefelsäure, die man, wenn die Fettsäuren direkt auf Seife versotten werden sollen, vorher mit Wasser auf 10—15° Bé, bei Tranen und Fischfetten auf 8—10° Bé verdünnt. Soll die Fettsäure jedoch destilliert werden, so verdünnt man die Schwefelsäure nur auf 20—25° Bé, bzw. man behandelt zweimal mit verdünnterer Säure, um die Zinkseife vollständig zu spalten. Das zweite Säurewasser kann dann zum nächsten Ansatz mitverwendet werden.

Zur Zerlegung von Fettkörpern in Glycerin und Fettsäuren erhitzt man nach **D. R. P. 171 200** das Fett im Autoklaven mit 10% Wasser, 5% Fettsäuren, die bei einer vorangegangenen Operation im Autoklaven verblieben waren und 1% eines Reduktionsmittels (Alkali, Metalloxyd oder Metall). Man arbeitet 5—6 Stunden mit Dampf auf 5—6 Atm. Druck. Vgl. **D. R. P. 170 563**: Gewinnung niederer Fettsäuren aus Kern- und Cocosöl.

Die Anwendung überhitzten Wasserdampfes allein, ohne Zusatz die Spaltung befördernder Metalloxyde, ist älteren Datums. So ist z. B. in dem **D. R. P. 27 321** vom Jahre **1883** betont, daß die Überhitzungstemperatur des Wasserdampfes genau zwischen 310 und 315° gehalten werden soll, da sich bei höherer Temperatur das Glycerin zersetzt und bei niederer die Zerlegung des Fettes zu langsam vor sich geht. Die zugehörige Apparatur ist in der Schrift beschrieben.

Zur Spaltung von Fetten, Ölen, Wachsarten u. dgl. mittels Dampfes zerstäubt man die Neutralfette und führt sie in Nebelform dem unter 8—10 Atm. Druck eintretenden Dampf entgegen. Ein geeigneter Apparat ist in der Schrift beschrieben. (**D. R. P. 160 111.**)

Zur Fettspaltung mittels Wassers in der Hitze unter Druck bringt man je 5000 kg Öl und Wasser in ein Druckgefäß, das völlig gefüllt werden muß, so daß keine Dampfbildung stattfinden kann und im Innern eine mit Wasser von 200° gefüllte Heizröhre trägt, die eine Erwärmung des Gefäßinhaltes auf 220—240° entsprechend 25—35 Atm. Druck bewirkt, während gleichzeitig ein Rührer die Mischung in konstanter Bewegung erhält. Nach 1—3 Stunden ist die Fettspaltung beendet und ergibt eine Ausbeute von 95% an hellen Fettsäuren, die für alle industriellen Zwecke geeignet sind. Das Glycerinwasser wird so lange weiterbenützt, bis es genügend angereichert ist, sodann abgezogen, wie üblich gereinigt und aufgearbeitet. (**D. R. P. 292 496.**)

Über die Verwendung des überhitzten Dampfes von 200—500° Hitze im Heizmann-überhitzer siehe **E. Schmitz, Chem.-Ztg. 38, 1163.**

In **Seifens.-Ztg. 47, 499** beschreibt **E. Böhm** eine besondere Form einer Hochdruckfettspaltungsanlage aus Kupfer.

Die Prozesse der Ammoniak- und Carbonatfettspaltung werden als Verseifungsvorgänge zugleich mit speziellen Methoden ähnlicher Art im allgemeinen Teil des Abschnittes „Seife" abgehandelt werden.

346. Spaltung mit Sulfofettsäuren (Twitchellprozeß).

Nach dem grundlegenden Verfahren von **Twitchell** setzt man dem Fett-Wassergemisch zur Zerlegung von Fetten oder Ölen in Glycerin und Fettsäuren eine aromatische Sulfofettsäure zu und bewirkt die Fettspaltung durch Erhitzen der Mischung in offenen Gefäßen.

Zur Geschichte des Twitchellreaktivs siehe die Abhandlung in **Seifens.-Ztg. 1917, 481, 506** u. **530.**

Die Wirkungsweise des Twitchellreaktivs, einer Naphthalin-Sulfofettsäure, die als schwarzbraune, dickflüssige Masse in den Handel kommt, beruht auf der Kombination von Emulsionswirkung und katalytischer Beschleunigung der Esterspaltung durch freie Säuren. Es bildet sich zunächst Sulfoölsäure und Naphthalinsulfosäure, von denen die erstere sich unter Bildung von Oxystearinsäure zersetzt, die mit der Naphthalinsulfosäure Oxystearinsäure-Naphthalinsulfosäureester liefert. Dieser Ester ist der in Salzwasser unlösliche Anteil des Reaktivs, der an sich die Spaltung nicht beschleunigt, wohl aber die Emulsion fördert. (**F. Goldschmidt, Seifens.-Ztg. 39, 845;** vgl. **L. Grimlund, Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1326.**)

Nach Untersuchungen von **Hoyer** spaltet die aromatische Sulfofettsäure das Fett nicht, sondern der Twitchellspalter emulgiert das Fett nur und die in ihm vorhandene Schwefelsäure ist das eigentliche spaltende Agens. Die Beziehungen zwischen Spaltungsgrad, Färbung der Fettsäuren, Schwefelsäuremengen und Spaltungsschnelligkeit bespricht der Verfasser in **Zeitschr. f. Öl- u. Fettind. 1921, 113.**

Zur Herstellung dieses Twitchellreaktivs verfährt man in der Weise, daß man Ölsäure in molekularen Mengen zusammen mit Benzol, Phenol oder Naphthalin mit Schwefelsäure behandelt, nach Beendigung der Reaktion den Säureüberschuß auswäscht und so nach der Gleichung

$$C_6H_6 + C_{18}H_{34}O_2 + H_2SO_4 = C_6H_4(SO_3H) \cdot C_{18}H_{35}O_2 + H_2O$$

ein klares, an der Oberfläche abgeschiedenes Öl gewinnt, das eine chemische Verbindung darstellt und in der Menge von 1% befähigt ist, jenes wässerige Fettgemisch unter Vermittlung

eingeleiteten Dampfes in 12—20 Stunden völlig zu spalten. Mit 5% des Fettspalters dauert der Kochprozeß 5—12 Stunden. Man zieht dann Glycerin und Wasser vom Boden des Gefäßes ab. Wenn das Ausgangsmaterial keine freie Fettsäure enthält, muß man ihr eine solche zusetzen, um die Löslichkeit des Spalters in dem zu zerlegenden Fett zu erhöhen. **(D. R. P. 114 491.)**

Das sog. Twitchell-Doppelreaktiv enthält keine freien Fettsäuren mehr und leistet darum, weil die Emulsionswirkung ebenso wie die Spaltung nur eine Wirkung der an den aromatischen Kern gebundenen Sulfofettsäure ist, doppelt so viel als das alte Präparat, liefert hellere Fettsäuren und darum auch helle Seifen und man gewinnt ein Glycerinwasser bzw. Glycerin, das nach Entfernung der geringeren Schwefelsäurespuren weniger als 0,5% Asche enthält. **(O. Steiner, Seifens.-Ztg. 34, 205.)**

Die Anwendung des Reaktivs erfolgt in mit Blei ausgeschlagenen Holzbottichen, die möglichst gutschließende Deckel haben, um die Luft fernzuhalten, da bei Luftzutritt die helle Farbe der Fettsäuren dunkler wird. Man bringt das mit Schwefelsäure geläuterte und gewaschene Fett mit etwa 5% destilliertem Wasser in den Bottich, bedeckt ihn sorgfältig, erhitzt die Masse durch Einleiten von Dampf zum Sieden, setzt $^1/_2$—1% des mit Wasser verdünnten Präparates zu und hält nun 12—24 Stunden durch Einleiten von Dampf nahe am Siedepunkt. Nach dieser Zeit sind 85—90% freie Fettsäure nachzuweisen, man läßt das 15proz. Glycerinwasser ablaufen, erhitzt abermals 12—24 Stunden und bewirkt so die Spaltung auch des letzten Restes von Neutralfett. Schließlich setzt man zur Neutralisation der von dem Reaktiv herrührenden Schwefelsäure 0,05% Bariumcarbonat zu und erhält so in quantitativer Trennung sehr reine Glycerinwässer und bei strengster Abhaltung der Luft auch schwachgefärbte Fettsäure.

Vorbedingung für richtigen und schnellen Verlauf der Twitchellspaltung ist genügende Reinheit des zu spaltenden Fettes, so daß dem eigentlichen Prozeß eine Raffination des Fettstoffes mit 60grädiger Schwefelsäure vorangehen soll. Bei reinen Fetten mit höchstens 60% Wassergehalt soll 1% des Reaktivs zur Emulsionierung genügen, während für weniger reine Produkte 2% nötig sind.

Über die Twitchell-Fettspaltung im offenen Kessel siehe **Seifens.-Ztg. 1903, 215.**

Nach den Angaben des ursprünglichen **A. P. 918 612** erhält man bei der Scheidung des geschmolzenen Fettsäuregemenges mit 1% einer Naphthalinsulfosäure oder ihres Natriumsalzes nach dem Erkalten einen Stearinsäurekuchen, der die Oleinsäure in mit Wasser emulgierbarem Zustande enthält. Wäscht man nun den gemahlenen Kuchen mit Wasser, so läßt sich die Oleinsäureemulsion entfernen. Man kann auch den gemahlenen Kuchen mit einer wässerigen Lösung des Reaktivs waschen, der man 1% Schwefelsäure oder Kochsalz zugibt, um die Löslichkeit der Oleinsäure ohne Beeinträchtigung der Emulsionsbildung und Auswaschbarkeit herabzusetzen.

Nach **F. P. 456 956** vermischt man zur Abtrennung von Fettsäuren und Glycerin aus Fetten das siedende Gemenge von 4530 kg Fett und 2265 l Wasser mit 11—22 kg Schwefelsäure und 22,5 kg des Bariumsalzes der fettaromatischen Naphthalinsulfosäure.

Gegenüber dem Autoklavenverfahren besitzt das **Twitchell**sche Fettspaltungsverfahren die Vorteile der billigeren Apparatur, der größeren Leistungsfähigkeit durch die Möglichkeit der Verwendung bedeutend größerer Apparate, und des geringeren Dampf- und Bedienungsverbrauches. Außerdem liefern die Twitchellschen Fettsäuren zwar weniger ansehnliche, aber viel bessere Verseifungsprodukte als die Autoklavenfettsäuren. Die Glycerinausbeute ist bei beiden Methoden die gleiche, doch ist das Twitchellverfahren allgemeiner anwendbar. **(Seifenfabr. 1909, 336.)** Vgl. **C. Hajek, ebd. 1910, 1057.**

Auch in kleineren Betrieben, die für die Anschaffung eines Dampfkessels nicht rentabel sind, kann die Twitchell-Fettspaltung in einem besonderen, von **J. Leimdörfer** in **Seifens.-Ztg. 1911, 526** näher beschriebenen Spaltkessel auf einfache Weise ausgeführt werden. Diese Spaltung liefert nach 28stündiger Dauer 90% helle Fettsäuren, die im eigenen Betriebe direkt verseift werden können, und Glycerinwasser, in guter Ausbeute, das bei der folgenden Operation auf 15—18° Bé eingedampft werden kann. Die Kosten der Spaltung beliefen sich vor dem Kriege auf etwa 2 M. für 100 kg Fett.

Im allgemeinen braucht man zur Spaltung von 50 Zentnern Fett bis zur Erzeugung von 28grädigem Glycerin nach dem Twitchellverfahren 1260 kg Steinkohle. **(Seife 1917, Nr. 32.)**

Zur Herstellung von Fettsäuren bzw. Seifen und Kerzen verseift man die Fette fraktioniert durch kochende Sulfosäuren, z. B. mit dem Twitchelschen Reagens, entfernt nach jeder Verseifung die mißfarbigen Fettsäuren und leitet nur den wässerigen Teil für die nächste Kochung in den Verseifungskessel zurück. Die aus den so erhaltenen, viel weißeren Fettsäuren hergestellten Seifen und Kerzen verfärben sich nicht an der Luft und im Sonnenlicht. **(E. P. 9893 und 9894/1915.)**

Über die Verwendung der Fettspalter (Twitchell-, Kontaktspalter usw.) als emulgierende Zusätze bei der Herstellung von Farbstoffpasten, -lösungen und -küpen, siehe **D. R. P. 303 121.**

347. Pfeilring-, Kontakt- und andere Fettspalter.

Zur Zerlegung des aus Fetten und fetten Ölen gewonnenen Fettsäuregemisches in Ölsäure und feste Fettsäure behandelt man das Gemisch nach **D. R. P. 191 238** mit derselben Gewichtsmenge einer Lösung, die man aus mit 1grädiger Schwefelsäure angesäuertem Wasser und 10% einer wässerigen Sulfosäurelösung herstellt. Diese selbst wird gewonnen aus 100 kg filtrierter Ölsäure und 50 kg 66grädiger Schwefelsäure und Verdünnen der beständig gerührten und ge-

kühlten. Flüssigkeit mit 4000 l reinen Wassers. Man rührt Fettsäuregemisch und Sulfosäurelösung etwa 1/2 Stunde, läßt dann stehen, trennt die obenauf schwimmende Ölsäureschicht durch Dekantieren ab und scheidet aus dem Rückstand die festen Fettsäuren, die man zunächst mit angesäuertem und dann mit reinem Wasser wäscht.

Ferner eignet sich als Fett-, Öl- und Wachsspalter sulfiertes Wollfett, das in größtenteils wasserlöslicher, sonst emulgierbarer Form aus rohem oder gereinigtem Wollfett durch Sulfierung mit Schwefelsäure oder mit ihrem Anhydrid bei Gegenwart von Metalloxyden oder mit Bisulfaten erhalten wird. Nach 24stündiger Spaltung im Dampf erhält man mit diesem Spalter 95% freie Fettsäure. **(D. R. P. Anm. V. 8627, Kl. 23 d.)**

Der sog. Pfeilring-Fettspalter ist ein Produkt, das man aus hydriertem Ricinusöl erhält, wenn man es unter Zusatz eines aromatischen Körpers sulfoniert. Die nähere Beschreibung des Verfahrens ist in **E. P. 749/1912** zu finden: Man sulfiert 100 Tl. des nach dem **Paal**schen Verfahren **(F. P. 425 729)** hydrierten Ricinusöles im Gemenge mit 100 Tl. Naphthalin bei höchstens 20° mit 400 Tl. 66grädiger Schwefelsäure, gießt die innig verrührte homogene Lösung in 800 Tl. Wasser, hebt die Ölschicht ab, filtriert das Öl und verwendet dieses Präparat in der Menge von 0,2% zur Spaltung z. B. von 1000 Tl. Kernöl, das man mit 300 Tl. Wasser vermischt, worauf 6—8 Stunden trockner Dampf durch die Masse geleitet wird. Dann trennt man wie üblich die Fettsäure vom Glycerinwasser. Der Spalter wirkt schnell und man erhält auch bei Anwendung großer Mengen des Spaltmateriales wesentlich hellere Fette, als wenn man Spalter aus unbehandelten Fetten oder Fettsäuren verwendet. **(D. R. P. 298 773.)** Vgl. **Seifens.-Ztg. 1912, Nr. 1** u. **S. 139;** ferner **ebd. 1913, 550;** schließlich auch die „Vergleichenden Versuche über die Wirkungsfähigkeit des Kontakt- und Pfeilringfettspalters" von **G. König, Seifens.-Ztg. 42, 93.**

Bei der Ausführung vergleichender Fettspaltungsversuche mit Naphthalinsulfosäuren, der Sulfosäuren der Ölsäure, des Ricinusöles, seines gehärteten Abkömmlings und der Fettsäuren der beiden letzteren stellten **L. Ubbelohde** und **W. Roederer** fest, daß hinsichtlich des erreichten Spaltungsgrades und der Spaltungsgeschwindigkeit keine besonderen, wohl aber erhebliche Unterschiede auftreten, was die Färbung der Fettsäuren und des Glycerinwassers betrifft. Die Färbung wird bei Verwendung der Ölsäurespalter und der Spalter aus ungehärtetem Öl oder Fettsäuren wesentlich vertieft und daraus erklärt sich der Erfolg des aus gehärteter Ricinusfettsäure hergestellten Pfeilringspalters gegenüber dem aus Ölsäure gewonnenen Twitchellreaktivs. **(Seifenfabr. 1918, 425, 449 u. 475.)**

Der unter dem Namen Kontakt in Rußland auf den Markt gebrachte Fettspalter wird nach dem Verfahren von **Petroff** wie folgt bereitet: Man verarbeitet als Ausgangsmaterial die mit Schwefelsäure behandelten Leuchtölkohlenwasserstoffe, die einen Teil der gebildeten Sulfosäuren gelöst enthalten, während ein anderer Teil dieser Säuren in der Ablauge verbleibt. Aus der Kohlenwasserstofflösung scheidet man diese Sulfosäuren durch Waschen mit kleinen Mengen Spiritus, Holzgeist oder Aceton, aus den Säureabgängen durch Waschen mit Mineralölen und folgendes Fällen mit Spiritus ab. Oder man versetzt die sulfurierten Kohlenwasserstoffe mit sehr wenig Wasser, befreit die erhaltene Sulfosäurelösung mit Benzin von geringen Mengen beigemischter Kohlenwasserstoffe und erhält so je nach den Arbeitsbedingungen und dem Ausgangsmaterial harte, dickflüssige, gelbe, harzähnliche Massen, die ein Gemenge von Sulfosäuren der cyclischen Reihe darstellen, ein Molekulargewicht von mehr als 250 haben und die Fähigkeit besitzen, Fette, also Ester der organischen Säuren, in Säuren und Alkohole zu spalten. Es genügt schon 1% der in den Handel kommenden 40proz. wässerig-alkoholischen Lösung des Fettspalters, um in 12—15 Stunden Fette bis auf 90%, also in dreimal so großer Menge zu spalten als Pfeilring- und Twitchellreaktiv es tun. Auch sonst ist das Präparat wegen der großen Wasch- und Emulgierfähigkeit seiner wässerigen Lösungen in verschiedenen technischen Gebieten verwendbar. **(Seifens.-Ztg. 41, 1087 u. 1108.)** Die Farbe der fertigen Fettsäuren ist gut, das Glycerinwasser völlig klar. **(M. Margolis, Seifenfabr. 34, 437.)**

Das Verfahren war unter **D. R. P. 264 785** geschützt. Man arbeitet z. B. mit der Bakuölfraktion vom spec. Gew. 0,880 u. Monohydrat, folgend mit Oleum, scheidet das Goudron ab und vermischt das Destillat mit 30% wäßrigem Alkohol. Aus 1000 Tl. Leuchtöl resultieren so 80 Tl. einer dicken, durchsichtigen Lösung, die 40 Tl organische Sulfosäuren enthält.

Zur Fettspaltung kann man sich auch der aus Erdöl oder seinen Destillaten mit Schwefelsäure erhaltenen isolierten Sulfosäuren bedienen, von denen 0,5—1% zur Spaltung genügen, besonders wenn während des Prozesses kleine Mengen Mineralsäuren vorhanden sind und bei höherer Temperatur gearbeitet wird. Zur Reinigung der erhaltenen Sulfosäuren zieht man sie von der abgesetzten sauren Goudronschicht ab, löst sie in wässeriger Lauge, entfernt die mitgerissenen Kohlenwasserstoffreste mittels eines Lösungsmittels und zerlegt die Salze mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure. Chemisch rein gewinnt man die dann in dicker Schicht abgeschiedenen, etwas Wasser und Schwefelsäure enthaltenden Sulfosäuren durch Extraktion mit Äther oder Benzol als harzähnliche, hygroskopische, feste oder halbfeste Produkte, die in dem Maße schneller fettspaltend wirken, als ihr Molekulargewicht steigt. **(D. R. P. 310 455.)**

Als Fettspaltungsagens eignen sich nach **Norw. P. 32 955** auch die bei Gegenwart von Öl in Wasser leicht löslichen Säuren, die man beim Sulfonieren von Mineralölschlamm gewinnt.

Zum Bleichen der durch die Spaltung der Fette mittels Erdölsulfosäuren erhaltenen Fettsäuren bläst man durch letztere nach Entfernung des Spaltmittels und des Glycerinwassers

so lange Luft, bis das Material nach anfänglich stärkerer Verdunkelung hellfarbig geworden ist. Es entfällt so die Vorreinigung des zu spaltenden Fettes mit starker Schwefelsäure und die Spaltung unter Luftabschluß. **(D. R. P. 310 387.)**

348. Allgemeines über enzymatische Fettspaltung.

Die grundlegenden Arbeiten von **W. Connstein, E. Hoyer** und **H. Wartenberg** über die fermentative Fettspaltung finden sich in **Ber. 35, 3988.**

Über die Ausführung der fermentativen Fettspaltung siehe ferner **Seifens.-Ztg. 1903, 18 ff.**

Einzelheiten über die Fettspaltung, den Einfluß des Spaltmittels auf ihren Verlauf und die Abspaltung stark ungesättigter Fettsäuren bei der Spaltung der Trane, ferner über die Arbeiten von **Connstein, Hoyer** und **Wartenberg**, von **C. Stiepel** einerseits und von **A. Thum** andererseits veröffentlicht **W. Fahrion** in **Seifens.-Ztg. 39, 135 u. 158.**

Über Fettspaltung mit Pankreaspräparaten siehe **E. Baur, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 97.**

Über Ricinuslipase und die mit ihr ausgeführte Fettspaltung siehe auch **K. Bournot, Seifenfabr. 40, 4.**

Pelouze hat als erster die Beobachtung gemacht **(Journ. f. prakt. Chem. 65, 300)**, daß aus ölhaltigen Samen gepreßtes Öl nach kurzer Zeit spontan teilweise in Fettsäure und Glycerin gespalten wird, ähnlich wie bei der Einwirkung von Alkalien (Prozeß der Seifenbildung) auf die fetten Öle. P. hat die Versuche angestellt mit zerstoßenem Leim-, Raps-, Senf-, Mohnsamen, Haselnüssen, Mandeln usw. und gefunden, daß diese Zersetzung auch bei Ausschluß der Luft stattfindet. Diese damals noch nicht als enzymatische Wirkung erkannte Tatsache wurde mit der Beobachtung in Einklang gebracht, daß sich die fetten Öle und Fette bei hoher Dampfspannung spontan in Glycerin und Fettsäuren zersetzen, ebenfalls ähnlich wie bei dem Verseifungsprozeß mit basischen Substanzen.

Auch in zahlreichen Samen, z. B. im schwarzen Pfeffer, im Hafer, Mais, in der Muscatnuß und den eßbaren Kastanien, besonders aber in der Kolanuß finden sich fettspaltende Enzyme, Lipasen, die diese Wirkung auf die verschiedenartigsten Öle ausüben. Olivenöl wird z. B. in einer der Kolamenge proportionalen Menge gespalten, doch ist die Wirkung um so schwächer, je saurer das Öl war, sie steigt bis 50° beträchtlich, wird durch zweistündiges Erhitzen auf 104° völlig vernichtet, durch Calciumchlorid, Kaliumcyanid, Sublimat, verdünnte Säuren, Alkohol, Wasser oder alkalische Lösungen gehemmt, durch Kaliumbichromat, Salicylsäure, Äther und Petroläther dagegen begünstigt. **(H. Mastbaum, Chem. Rev. 1907, 44.)**

Grundbedingung für die fermentative Fettspaltung ist Reinheit und Neutralität der Fette. Die Ansatztemperatur beträgt für Öle 23°, für feste Fette liegt sie 1—2 über dem Erstarrungspunkt, aber nie über 42°. Man erzeugt diese Temperatur durch einmaliges Zugeben von warmem Wasser, später bewirkt die Reaktionswärme die Temperaturerhaltung. Der Zusatz von Mangansulfat als Aktivator begünstigt die Reaktion. Die Menge des zugesetzten Fermentes muß um so größer sein, je höher die Anfangstemperatur war. Nach 24—48 Stunden erwärmt man das Spaltungsgemenge auf 80—85°, stellt mit verdünnter Schwefelsäure sauer und überläßt das Ganze zur Scheidung der Fettsäuren der Ruhe. **(E. Hoyer, Seifens.-Ztg. 1905, 509, 530, 546.)**

Das Verfahren, das sich bei der praktischen Ausführung fast ausschließlich des Ricinusfermentes bedient, vermochte sich, trotzdem es sehr helle Produkte liefert, wegen der dem Twitchellverfahren gegenüber wesentlich teueren Anlage erst einzuführen, nachdem es gelungen war, durch Zusatz des Fermentes als Fermentmilch die Eigenschaften des gewonnenen Glycerins zu verbessern und eine leichtere Trennung der gebildeten Schichten von Fettsäure, Glycerinwasser und Mittelschicht (bestehend aus Fett, Glycerinwasser und Fermentsubstanz) zu bewirken.

Zur Herstellung des Fermentes werden Ricinussamen zerkleinert, mit Ricinusöl angerührt, durch immer feinere Siebe gerieben und schließlich zentrifugiert. Man erhält eine untere weißliche Schicht von Aleuronkörnern und darüber eine graue Schicht, die aus 80% Ricinusöl und 20% Samenauszug besteht. Sie wirkt wesentlich stärker fettspaltend als der Same, so daß 10 kg der Masse in 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur 1000 kg Öl spalten, wozu etwa 70 kg Samen nötig wären. Das fettspaltende Enzym, das von **S. Fokin** Lipase genannt wurde, wirkt auf feste Fette, besonders wenn sie ranzig sind, nur schwierig ein, woraus sich ein Nachteil der fermentativen gegenüber der Autoklavenzerlegung ergibt. **(D. R. P. 188 511.)** Nach einer Abänderung verreibt man die zerkleinerten und mit Öl versetzten Ricinussamen zur möglichst vollständigen Gewinnung des Cytoplasmas vor dem Filtrieren mit Benzol oder einem anderen Lösungsmittel für das Öl. **(D. R. P. 197 444.)** Vgl. **N. Nicloux, Seifenfabr. 1904, 1024; Chem. Rev. 1904, 11 ff.** und **Seifens.-Ztg. 1905, 509.**

In **Seifenfabr. 32, 681** wird über die Erfahrungen bei der fermentativen Palmölspaltung berichtet.

349. Ausführung der enzymatischen Fettspaltung.

Zur Spaltung von Fettsäureestern, Ölen und Wachsarten in Fettsäuren und Alkohole behandelt man das Material in Gegenwart von Säure mit fettspaltenden Pflanzenfermenten, besonders der Ricinusarten, und erreicht bei einer Temperatur zwischen 10—40° durch die Gegen-

wart der Säure quantitative Spaltung, wenn die zu zerlegenden Fette in emulgiertem Zustande zur Anwendung gelangen und die Säure höchstens $^1/_{10}$ n.-Konzentration besitzt. **(D. R. P. 145 413.)** Nach dem Zusatzpatent läßt man die Fermente in Gegenwart saurer Salze wie Natriumbisulfat auf die Fettsäureester einwirken und erhält auch so wie mit Säuren völlige Spaltung in Fettsäuren und Alkohole. **(D. R. P. 147 757.)** Nach einer Verbesserung des Verfahrens setzt man den Fermenten bei Anwesenheit von Säure zur Beschleunigung der Wirkung Mangan-, Aluminium-, Eisen- oder Zinksalze zu und verändert so in kurzer Zeit das Gemenge von Ricinussamen und Wasser in dem Sinne, daß sich erhebliche Mengen von Aminosäuren bilden, die die fermentative Spaltung der Fette und Öle bewirken. In der Schrift sind Beispiele angeführt, aus denen die günstige Wirkung, besonders des Mangansulfates, z. B. bei der Spaltung des Leinöles u. dgl. in Fettsäuren und Alkohole hervorgeht. **(D. R. P. 188 429.)**

Zur Verseifung von Ölen und Fetten mittels Ricinussamen oder mittels des ihnen entzogenen Cytoplasmas setzt man statt wie nach **D. R. P. 145 413** mit Säure zu arbeiten, besser Calcium- und Magnesiumsulfat in veränderlichen Mengen zu. **(D. R. P. 191 113.)**

Nach Angaben, die **D. Connstein** auf dem **5. Kongr. f. angew. Chem. 1903** machte, mahlt man 50 kg Ricinussamen zu einem groben Pulver, rührt dieses mit einem Teil der Fettmenge (500 kg) an, wobei die Samenhülsen abgeschieden werden, vermischt diesen Ansatz mit dem Rest des Fettes und 300—500 l $^1/_{30}$—$^1/_{50}$-Normalessigsäure und emulgiert diese Masse unter Einblasen von Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Nach 24 Stunden ist die Fettspaltung zu 90—98% beendet, man wärmt auf 70—80° an, fügt Schwefelsäure hinzu und erhält als unterste Schicht 95% des Gesamtfettes an klaren Fettsäuren, eine mittlere emulgierte Schicht, die Samenteile, 5% Fettsäuren und 20% Glycerin enthält, und zu oberst das Glycerinwasser mit 80% Glycerin. Aus der mittleren Schicht wäscht man zuerst mit Wasser das Glycerin aus und verwendet die Glycerinlaugen für weitere Ansätze, während die in ihr enthaltenen Fettsäuren direkt auf Seife verarbeitet werden

Für 100 kg Fett (Palm-, Cotton-, Leinöl, Talg) benötigt man zur Ausführung der fermentativen Fettspaltung 40 kg Wasser und 8 bzw. 7 bzw. 6 bzw. 8,9 kg Ferment und in jedem Falle 0,2 kg Mangansulfat als die Reaktion stark beschleunigenden Katalysator. Sehr wesentlich ist die Temperatur, bei der man die Spaltung vornimmt, und zwar arbeitet man mit gebleichtem oder rohem Palmöl, das ebenso wie das Cottonöl leichter erstarrt als Palmkernöl bei 30°, während Talg, der beim Spalten noch leichter fest wird, bei 44° behandelt werden muß. Da jede Spaltung 60 Stunden dauert, wählt man den Spaltkessel dreimal so groß als zur Verseifung der täglichen Menge nötig wäre, und zwar unter Berücksichtigung der Raumverhältnisse, da für je 1000 kg Fett etwa 1,6—1,7 cbm Raum nötig sind. Zur Apparatur gehört ferner ein mit Dampfschlange versehenes eisernes Bassin für Wasser und drei Holzbottiche für Glycerinwasser, Mittelschicht und Fettsäure; man läßt den Arbeitsvorgang am besten von oben nach unten verlaufen. **(Seifens.-Ztg. 1907, 778.)**

Da die lipasereichen Pflanzensamen, z. B. Ricinussamen und die aus ihnen erhaltbaren fermenthaltigen Emulsionen nur in fett- oder fettsäurehaltigem Zustande haltbar, nach dem Entfetten jedoch gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich sind und dann schnell unwirksam werden, bindet man die Lipasen aus ihren Emulsionen oder Suspensionen durch Zusatz von Kieselgur, Kaolin, Talk, Bariumsulfat, Kohle oder an andere Körper mit großer Oberfläche, und erhält so Trockenpräparate, deren Enzymgehalt das 10—20fache der natürlichen Konzentration beträgt. **(D. R. P. 316 504.)** Nach dem Zusatzpatent entzieht man den Lipaseemulsionen oder -suspensionen bei Herstellung von Lipasepräparaten das wirksame Ferment durch grobkörnige, Bimsstein-, Holzkohle-, Koks- oder Diatomitkörner, die etwa die Form pflanzlicher Samen besitzen, und erhält dadurch mit Ferment beladene Kontaktkörper, bei deren Benutzung die Trennung der wässerigen Glycerinschicht und der Fettsäureschicht am Ende der Verseifung besonders glatt verläuft. **(D. R. P. 317 503.)**

350. Fettspaltungsprodukte: Stearin(-säure)gewinnung und -behandlung.

Marazza, E., Die Stearinindustrie. Deutsch von C. Mangold. Weimar 1897. — Lach, B., Die Stearinfabrikation. Halle 1909.

In **Seifens.-Ztg. 47, 105** teilt **F. Knorr** praktische Erfahrungen aus der Stearinindustrie mit. Vgl. ebd. **1920, 449 ff.**

Die Rohprodukte der Fettspaltung sind Stearin, ein Gemisch von Stearin- und Palmitinsäure, Olein und Glycerin. Letzteres wird als Glycerinwasser abgetrennt, die Fettsäuren gelangen nach ihrer Vorbehandlung mit Schwefelsäure, Auskochen mit Wasser und Trocknen zur Destillation, die man mit überhitztem Wasserdampf ausführt. Aus dem Destillat entfernt man die flüssige Ölsäure durch Pressung und entzieht ihr die gelösten Reste der festen Fettsäuren durch starke Abkühlung; sie werden mit der Hauptmenge der Preßkuchen durch abermalige Warmpressung und Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure in marktfähige Form gebracht.

Eine Vorrichtung zur Abscheidung von Stearin aus Olein ist in **D. R. P. 273 617** beschrieben.

Nach **D. R. P. 80 898** soll man die Kühlung des Oleins, um eine gute krystallisierte Masse zu erhalten, allmählich und nach Bedarf in längerer oder kürzerer Zeit bewirken. Man vermeidet so, daß sich die festen Fettsäuren, wie es beim plötzlichen Abkühlen der Masse geschieht, nur schwierig abscheiden. Auch beim Abpressen der flüssigen von den festen Fettsäuren ist

es schwierig, eine scharfe Trennung zu erzielen, da die ablaufende Ölsäure feste Bestandteile löst und die Stearinsäure Ölsäure einschließt.

Eine Verbesserung in der Fabrikation der Stearinsäure bestand in der Anwendung von Schwefelkohlenstoff zur Erhöhung der Flüssigkeit der Ölsäure, wodurch sich die Warmpressung der rohen Stearinsäure umgehen ließ. Der Zusatz von Schwefelkohlenstoff geschah vor oder nach dem Kaltpressen der Säure in der Höhe von 20%; nach dem Erkalten erhielt man durch bloße Kaltpressung ein ölsäurefreies Produkt. **(Ber. 1873, 1562.)** Statt des seiner Flüchtigkeit wegen gefährlichen Schwefelkohlenstoffes schlug **Heeren** die Verwendung von Petroläther vor. **(Zentr.-Bl. 1874, 488.)**

Zur Erzielung einer besseren Stearinausbeute bei der Trennung von Stearin- und Ölsäure bedient man sich 65—70proz. Alkohols, der in der Menge von 2,5—3 Tl. mit 1 Tl. Fettsäure gemischt sein gleiches Volumen Ölsäure, dagegen kaum Stearinsäure löst, so daß man die letztere in 80—95% der theoretischen Ausbeute gewinnt, wenn das Stearin noch mit Kaolin entfärbt wurde. Dem Extraktionsrückstand kann man die Farbstoffe durch Benzin entziehen, das nur 0,4% Stearinsäure löst. **(K. W. Charitschkoff, Chem. Rev. 1905, 106.)** Bei Verringerung der unvermeidlichen Alkoholverluste wäre das Verfahren nach **P. Pastrovich** technisch beachtenswert **(Chem. Rev. 1904, 1)**, doch werden diese, sowie die Methoden, die teils auf der verschiedenen Löslichkeit der Fettsäure-Bleiseifen in Benzin oder Alkohol, teils auf der Überführung der Ölsäure in Sulfostearinsäure beruhen, stets viel zu umständlich und teuer sein. Die Centrifugierverfahren zur Trennung der festen von den flüchtigen Fettsäuren haben ebenfalls versagt. Vgl. **B. Lach, Seifens.-Ztg. 42, 493.**

Um dagegen auf einfachem, billigem Wege bei der Pressung zu verhindern, daß die kalt abgepreßte Ölsäure beträchtliche Mengen, allerdings durch vorsichtiges Abkühlen wiedergewinnbarer fester Säuren einschließt, kühlt man die Fettkuchen vor dem Kaltpressen nach Angaben von **H. Dubovitz** auf etwa 7° ab und erhält dann, wenn man auch bei dieser Temperatur preßt, sofort eine recht reine Ölsäure. **(Seifens.-Ztg. 809, 815.)**

Die der Abnützung seitens der Fettsäuren leicht unterliegenden Kupferblechmäntel der hydraulischen Stearinwarmpresse werden am besten durch Aluminiumschutzbleche ersetzt, die billiger und widerstandsfähiger sind als die Kupferbleche. **(P. Pastrovich, Chem. Rev. 9, 278.)**

Über Versuche zur Stearinerzeugung ohne Preßarbeit nach dem Schwitzverfahren der Paraffinfabrikation, berichtet **B. Lach** in **Seifens.-Ztg. 42, 493.**

Zur Verarbeitung dunkler Fettsäuregemische auf helles Olein und Stearin werden die rohen Fettsäuren entgegen der bis dahin üblichen Weise erst gepreßt und dann destilliert, und gegebenenfalls nach der Destillation noch einmal warm gepreßt. Man erhält so helles Olein, da die Fettsäuren nicht wie nach dem bisher üblichen Verfahren, andauernd mit Eisen in Berührung kommen. **(D. R. P. Anm. D. 21888, Kl. 23 d.)**

Zur Stearingewinnung verrührt man die bei 110° getrockneten Fettsäuren mit 2% 66grädiger Schwefelsäure, wäscht das dunkle Produkt zweimal mit kochendem Wasser aus, trocknet abermals, destilliert nun nach der durch die Säure bewirkten Zersetzung des Neutralfettes, der Zerstörung der anorganischen Verunreinigungen und der teilweisen Umwandlung der Ölsäure in die feste Isoölsäure wie üblich und erhält neben dem reinen Kerzenmaterial abgepreßtes Olein, das fast frei ist von unverseifbaren Stoffen. Zur weiteren Reinigung des Stearins, das von den Warmpressen kommt, kocht man es mit 8grädiger Schwefelsäure, besprengt das klare Produkt mit 30grädiger Schwefelsäure, kocht abermals mit Dampf auf, zieht das Sauerwasser ab, kocht das abgezogene flüssige Stearin zur Spaltung des durch das Kalkgehalt des Waschwassers gebildeten fettsauren Kalkes mit Oxalsäure und beseitigt den gelbroten oder grüngelben Stich des Stearins durch Zusatz geringer Mengen eines säurebeständigen komplementären Teerfarbstoffes. **(M. Steffan, Seifens.-Ztg. 1901, 779 u. 834.)**

Zur Gewinnung reiner Fettsäuren behandelt man ihre Kalkseifen unter Ausschluß von Dampf bei 30—40° mit Schwefeldioxydgas bis in etwa 1—1½ Stunden der gesamte freie und gebundene Kalk in Calciumsulfit übergegangen ist, fügt nun ein Fettsäurelösungsmittel hinzu, filtriert vom Calciumsulfit und zapft nach einigem Stehen der geklärten Lösung vom Boden des Gefäßes konzentriertes, etwa 60—70proz. Glycerin ab. Die Temperatur von 40° darf nicht überschritten werden, da die sich bildenden Fettsäuren nicht schmelzen dürfen. Man erhält so aus dunklem Fischstearin, Knochenfetten oder Palmöl sehr weiße, zur Kerzenfabrikation geeignete Fette, und aus dem Lösungsmittel (z. B. Schwefelkohlenstoff) ein Öl, das sich zur Fabrikation weißer Seifen eignet. **(D. R. P. 211 969.)**

Ein eigenartiges kombiniertes Verfahren der Stearin- und Alkohol-gewinnung von **Cramer**, ist in **Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1857, S. 76** beschrieben: Man verzuckert Holzmehl mit konzentrierter Schwefelsäure in mit Blei ausgelegten Holzgefäßen im Wasserdampfstrom, wodurch sich Traubenzucker bildet. Mit dieser zuckerhaltigen verdünnten Schwefelsäure wird die Kalkseife eines Fettes zersetzt, wodurch Gips entsteht und die Fettsäuren (Stearin) sich abscheiden. Die zuckerhaltige Flüssigkeit wird völlig neutralisiert, eingedampft, mit Bierhefe versetzt, vergoren und der Destillation unterworfen, wodurch Weingeist gewonnen wird.

Zur Behandlung von Fetten und Ölen verschmilzt man z. B. 1 Tl. Stearin oder ein anderes Hartfett mit 3—6 Tl. Baumwollsamen- oder Sojaöl, kühlt schnell bis dicht über den Schmelzpunkt des Stearins auf 41—46° ab, setzt dann zur Einleitung der Reaktion etwas festes Stearin zu und kühlt nun zur Gewinnung einer dickflüssigen gleichmäßigen Masse langsam bis fast zum Erstarrungspunkt des Stearins auf 32° ab. **(E. P. 158 175/1920.)**

351. Olein-(Ölsäure-)gewinnung und -verwendung.

Über Herstellung und Untersuchung der technischen Ölsäure siehe **O. Rosauer, Wien, Chem. Rev. 1911, 28.**

Ölsäure wird in den Stearinfabriken neben Stearinsäure und Glycerin bei der Verseifung der tierischen Fette (Talg) oder neuerdings vornehmlich des Palmöles, gewonnen und nicht mehr in rohem, sondern meistens in gereinigtem Zustande in den Handel gebracht. Wenn bei der Destillation des Fettsäuregemisches mit überhitztem Wasserdampf darauf geachtet wird, daß die Temperatur 250° C nicht übersteigt, ist die gewonnene destillierte Ölsäure ebenso rein wie die bei der Autoklavenspaltung erhaltene saponifizierte. Paraffinartige, also unverseifbare schädliche Stoffe sind der destillierten Ölsäure nur dann beigemischt, wenn ein Teil dieser bei Nichtbeachtung der angegebenen Vorsichtsmaßregeln zersetzt wird.

Man unterscheidet demnach im Handel als Abarten der technischen Ölsäure Saponificat- und Destillat- und ferner weißes Olein. Die Oleinfabrikation erfordert, was Reinigung der Rohmaterialien, Spaltung, Destillation und andere Vorrichtungen betrifft, große Sorgfalt bis zum Schluß, da auch bei der schließlichen Krystallisation der Fettsäuren und ihrem Abpressen noch Fehlprodukte erhalten werden, wenn nicht sorgfältig verfahren wird. Man sammelt das von den Kaltpressen abfließende Olein in zementierten, mit Platten ausgelegten Cisternen, kühlt das Material zur Abscheidung der festen Bestandteile mit gutwirkenden Kühlvorrichtungen, die auf das Oleingewicht berechnet etwa 12% Eis erfordern, genügend ab, filtriert und verarbeitet nun die Saponificatpreßlinge, da sie viel Neutralfett enthalten, im Autoklaven bzw. setzt die aus Destillatfettsäuren gewonnenen Preßlinge den zu vergießenden Fettsäuren zu. In einfacher Weise gewinnt man aus den Filterpreßlingen Exportstearin, das wieder als Ausgangsmaterial für reine Isoölsäure dient. Die Trennung von der beigemengten Palmitin-, Stearin- und geringen Menge Ölsäure erfolgt durch systematisches Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. **(H. Dubowicz, Seifens.-Ztg. 1910, 1068 u. 1116.)** Vgl. **L. O. Rosauer, Chem. Rev. 1911, 28.**

Über die Destillation der Fette und Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf finden sich die ersten Angaben in **Dingl. Journ. 119, 126;** vgl. **117, 356** u. **122, 302.**

Die Anforderungen, die an eine gute Fettdestillationsanlage zu stellen sind, schildert **B. Lach** in **Öl- u. Fettind. 1, 199, 227** u. **256.**

Über Zusammensetzung und Untersuchung der Fettdestillationsrückstände berichtet **J. Marcusson** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1297.**

Einzelheiten über Einrichtung der Fettsäuredestillationsanlagen für Zwecke der Seifenfabrikation bringt **O. Rosauer** in **Österr. Chem.-Ztg. 1908, 47.** Das Rohmaterial soll zur Erzielung sicherer Arbeit und guter Produkte höchstens 5% Neutralfett und 0,2% Asche enthalten und frei von Wasser sein. Man wäscht das Material zu diesem Zweck mit verdünnter Schwefelsäure und behandelt die Fettsäuren nach der Spaltung mit konzentrierter Schwefelsäure. Gearbeitet wird am besten in kupfernen Apparaten in zwei Phasen der Destillation bei 230—250° Destillationstemperatur. Zum Schluß bringt Verfasser eine Rentabilitätsberechnung und empfiehlt die Errichtung einer derartigen Anlage jedem größeren Seifenbetrieb.

Zur Gewinnung niederer Fettsäuren aus Kernöl und Cocosöl werden die Öle nicht, wie es bisher üblich war, vollständig verseift, sondern unvollständig gespalten (Autoklavenspaltung) und dann ohne Nachspaltung des unverseiften Fettes der fraktionierten Destillation unterworfen. Man erhält so nach Ablassen des Glycerinwassers z. B. ein Gemenge von 90% freien Fettsäuren und 10% Neutralfett, die man im Vakuum auf 200° erhitzt, wobei man während der nun vor sich gehenden Vakuumdampfdestillation Sorge trägt, daß die abgehenden Dämpfe möglichst stark abgekühlt werden, um zu verhindern, daß die niedrigsiedenden Fettsäuren in die Pumpe gesaugt werden. Die niederen Fettsäuren erhält man dann bei einer Temperatur von 220—221° im Vakuum von 50—100 mm mit 280—300° heißem Dampf. Die zweite Fraktion bei 240° unter sonst gleichen Bedingungen enthält die Fettsäuren höheren Molekulargewichtes. Die erste Fraktion liefert 50% und die zweite Fraktion 40% Ausbeute, als Blasenrückstand bleiben 10% Neutralfett und teerige Bestandteile. **(D. R. P. 170 563.)**

Die Ölsäure (bzw. das Olein) ist nicht nur für die Seifen- und Seifenpulverfabrikation ein wichtiges Ausgangsmaterial geworden, sondern sie wird auch in steigenden Mengen von der Schmiermittel-, Leder- und besonders von der Textilindustrie verarbeitet und dient dann als Wollöl, Wollspiköl, Juteöl und Wollschmelzöl zum Einfetten der Woll- und Jutefasern vor dem Spinnen und Weben. Ferner wird das Olein als Appreturöl (besonders als Wollfettolein) und als Lederöl benützt. Bei Herstellung der wasserlöslichen Metallschneidefette, der Seilfette und Bohröle ebenso wie der Putzpräparate wurde es schon seit langer Zeit verarbeitet, neu ist seine Verarbeitung auf gehärtete Fette, die sich durch große Transparenz, Schmierfähigkeit und hohen Schmelzpunkt auszeichnen. **(Seifens.-Ztg. 38, 1097.)**

Nach neueren Methoden gewinnt man reines Olein (Elain, Ölsäuretriglycerid) entweder durch Ausfrierung des Stearins aus dem von der Kaltpresse abfließenden Roholein, das man durch fortlaufend stärker gekühlte Filterpressen leitet oder durch Hydrierung in der Weise, daß man hydrierte Fettsäuren vom Titer 40—46 in gewöhnlicher Weise zu Stearin und Elain aufarbeitet oder billige Öle von hoher Jodzahl so weit hydriert, daß eine Jodzahl von 80—90 erreicht wird, wonach die Spaltung erfolgt. Man gewinnt so ein dem Saponificatolein ähnliches Produkt, das nur einige

Zehntel Prozent Unverseifbares und einige Prozent Neutralfett aufweist, wobei die flüssigen Fettsäuren allerdings trotz der niedrigen Jodzahl stark ungesättigte Komponenten enthalten. **(H. Dubovitz, Seifenfabr. 35, 137, 157.)**

352. Glycerin, Literatur, Allgemeines; Glycerinpech.

Deutschl. Rohglycerin 1/2 1914 E.: 21 727; A.: 10 296 dz.
Deutschl. Reinglycerin 1/2 1914 E.: 6195; A.: 15 165 dz.
Deutschl. Seifenunterlauge 1/2 1914 E.: 45 325; A.: 1050 dz.

Koppe, S. W., Das Glycerin, seine Darstellung, Anwendung und Ermittlung. Wien und Leipzig 1912. — Lach, B., Die Gewinnung und Verarbeitung des Glycerins. Halle 1917.

Einen Beitrag zur Geschichte der Glycerinfabrikation veröffentlicht **Deite** in **Zeitschr. f. Öl- u. Fettind. 1920, 757.**

Über Glyceringewinnung und ihre Wirtschaftlichkeit in der Praxis der Seifenindustrie siehe **E. Benz, Seifenfabr. 32, 709.**

Ausführliche Beiträge zur Glycerinfabrikation finden sich in **Seifens.-Ztg. 1921, 103 ff.**

Über die Qualität des Glycerins aus Walöl und die Verwendung des Produktes zur Dynamiterzeugung siehe die Referate in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 450.** Die besten Arten von Walfischöl liefern ein Glycerin, das direkt zur Dynamitherstellung dienen kann, das Glycerin mittlerer Walfischölsorten ist ebenfalls trotz seines Gehaltes an stickstoffhaltigen Stoffen und Trimethylenglycol für wertvolle Zwecke verwendbar, und nur die mindesten Walfischölqualitäten kommen als Glycerinquellen nicht in Betracht.

Über die Gewinnung des Glycerins aus glycerinarmen Fettansätzen siehe **Seifenfabr. 34, 1295.** Vgl. auch **ebd. 35, 69** die Gewinnung von Rohglycerin durch Eindampfen von Glycerinwasser in kleineren und mittleren Betrieben. Bei einer Anlage für eine jährliche Verarbeitung von 100 000 kg Öl erbrachte die Weiterverarbeitung des Glycerinwassers nach der Berechnung von **O. Steiner** in eigener, billig herzustellender Anlage gegenüber dem direkten Verkauf vor dem Kriege einen **Mehrgewinn von 2565 Mark.**

Die Anlage einer Glycerinfabrik mit den nötigen Apparaturen und deren praktische Anordnung beschreibt **R. Samsone** in **Rev. de chim. ind. 1918, 117 u. 238.**

Über die Verwendung des Glycerins und seiner Ersatzmittel siehe die Aufsatzfolge von Deite in **Zeitschr. f. Öl- u. Fettind. 1921, 273 ff.**

Die Glycerinweltproduktion war 1913 40 000 t; davon stammten aus der Stearin- und Seifenindustrie Frankreichs 6000 und 3500 t, Englands 5500 und 5500 t, Amerikas 3000 und 3000 t, Deutschlands 3000 und 2000 t, der Rest verteilte sich auf Holland, Rußland und Österreich. Die deutsche Glycerinindustrie umfaßte 7 Destillationsanlagen mit einer Jahresproduktion von 8000—10 000 t. 1914 verarbeiteten 119 Glycerin- und Stearinfabriken Amerikas 7300 t Rohglycerin im Werte von 3,2 Mill. Dollar; eingeführt wurden 16 500 t Glycerin, während 1918 9600 t Glycerin nach Europa ausgeführt werden konnten.

Wie bei Besprechung der Autoklavenspaltung erwähnt wurde, treten während dieses Prozesses vorwiegend Mono- und Diglyceride auf. Ihre Bildung ist bei der hydrolytischen Spaltung mittels Salzsäure geringer, sie nimmt weiter ab beim Twitchellprozeß und bei der Fermentspaltung und schließlich ist bei der Verseifung nach dem Krebitzverfahren [407] die Spaltung vollkommen tetramolekular ohne Bildung von Mono- und Diglyceriden. Die Glycerinverluste sind demnach beim Autoklavenverfahren am größten und sinken beim Krebitzverfahren auf den geringsten Wert herab. **(J. Kellner, Chem.-Ztg. 1909, 453, 661 u. 993.)**

Nach **O. Steiner** kann man bei guten, reinen Ölen durch gleichzeitige Vermehrung des Spaltmittels und Verlängerung der Kochdauer die Spaltung mit Leichtigkeit auf 96—97% steigern und dadurch die Glycerinausbeute wesentlich erhöhen. **(Seifenfabr. 35, 598.)**

Das je nach der Herkunft aschenarme reine Saponificat- und das salzreiche, stark verunreinigte Unterlaugenglycerin wird nur über Knochenkohle filtriert bzw. mit Blutkohle oder anderen Entfärbungsmitteln in der Hitze behandelt und gelangt dann zur Destillation. Anfänglich war diese, da sie unter gewöhnlichem Luftdruck ausgeführt wurde, mit großen Verlusten verknüpft und darum bedeutete die Einführung der Destillation mit überhitztem Wasserdampf durch **Wilson** und **Paque** (1855) eine Umwälzung auf dem Gebiet der Glyceringewinnung.

Die Glyceringewinnung durch Konzentration des wässerigen Glycerins unter Druck bei niederer Temperatur in bestimmter Apparatur ist mit dieser in **D. R. P. 92 808**, Destillierapparate sind ferner in **D. R. P. 61 547** und **169 489** beschrieben, Vorrichtungen zur Vakuumdestillation unter Ausnutzung der bei der Kondensation der Destillatdämpfe freiwerdenden Wärme in **D. R. P. 217 689**; vgl. **D. R. P. 288 449.** Eine Glycerindestillationsapparatur, bei der der expandierte Dampf durch indirekte Beheizung mit gesättigtem Dampf bestimmter Temperatur wieder erhitzt wird, war in **D. R. P. 86 829** geschützt. Über Konstruktion und vorteilhafte Anwendung der Multipeleffektapparate zur Glycerindestillation siehe **F. J. Wood** und **A. C. Langmuir**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 617.** Siehe auch die Mitteilungen über die Destillation des Glycerins nach dem System **van Ruymbeke** von **P. Verbeek** in **Seifens.-Ztg. 46, 649** und **47, 190 u. 234.**

Ein Verfahren der Glycerindestillation beruht auf der Tatsache, daß Glycerin im Luftstrom schon bei 120° zu destillieren beginnt und bei 170—180° völlig übergeht, ohne daß chemische Änderungen des Stoffes eintreten, vorausgesetzt, daß die Temperatur stets unter jener bleibt, bei der das Glycerin in Dampfform ebenfalls zersetzt werden würde. **(D. R. P. 71 000.)**

Man destilliert heute mit überhitztem Wasserdampf entweder bei direkter oder indirekter Beheizung oder mit Vorexpansion im Vakuum oder destilliert schließlich überhaupt im Vakuum und heizt mit indirektem Dampf. Über das Eindampfen des Glycerins im Vakuum, wodurch bei geringen Verlusten ein sehr reines Produkt resultiert und über die zugehörigen Apparate siehe **C. H. Keutgen, Seifenfabr. 36, 409,** 428 u. **442.** Die erstere älteste Methode erfordert wegen der direkten Feuerung viel Aufmerksamkeit und wird wohl kaum mehr ausgeführt, nach dem zweiten Verfahren arbeitet man alle Rohglycerine auf, die viel Salz und Verunreinigungen enthalten, und das dritte Verfahren ist schließlich als das billigste allenthalben durchgeführt, da eine einmalige Destillation und die nachfolgende Behandlung mit Blutkohle und Filtration genügt, um ein gutes Produkt zu erhalten. **(G. Hauser, Seifens.-Ztg. 1910, 1059 u. 1114.)**

Zur Gewinnung reinsten Glycerins ist es nötig die Rohglycerine vor der Destillation peinlichst genau, namentlich von Spuren vorhandenen Arsens zu reinigen und im weiteren dafür zu sorgen, daß bei der ersten Destillation die einzelnen verschieden gefärbten Fraktionen nicht vereinigt werden. Reinste Glycerinkonzentrate können nur in kupfernen Apparaten durch Destillation mit überhitztem Dampf gewonnen werden. Nach **O. Heller** eignet sich am besten das **van Ruymbeke**sche Destillationsverfahren. **(Seifenfabr. 31, 352 u. 395.)**

Der nach Abdestillieren des Glycerins im Kessel verbleibende Rückstand, der besonders bei der Verarbeitung des Laugenglycerins wegen des Gehaltes an anorganischen Salzen sehr hoch ist, während der Saponificatglycerinrückstand wenig Salze, dagegen viel organische Stoffe enthält, wird in Wasser gelöst und mit reduzierenden Agenzien behandelt, worauf man das Eisen und evtl. auch Kalk und Magnesia ausfällt und die filtrierte braungefärbte Flüssigkeit konzentriert. Die erhaltenen Produkte werden neuerdings vielfachen Verwendungszwecken zugeführt (siehe Reg. unter Glycerinpech), doch ist es auf jeden Fall vorteilhafter, die Destillation des Glycerins bei so niedriger Temperatur zu leiten, daß möglichst wenig Rückstand entsteht. **(O. Heller Seifenfabr. 1910, 918.)**

353. Spaltungsglycerin.

In **Seifenfabr. 34, 467** beschreibt **S. Zipser** die Reinigung der Glycerinwässer von verschiedener Herkunft als Produkt der Autoklaven-, Krebitz-, Twitchell- und Fermentspaltung.

Während des Krieges bestand die Verpflichtung, die Fette so weitgehend wie möglich zu spalten, um den hohen Glycerinbedarf der Dynamitwerke wenigstens annähernd zu decken. Zu normalen Zeiten sind übrigens die Fettspaltungsindustrien hinsichtlich der Glycerinlieferungen ebenfalls im Vorteil, da ihre Produkte von Haus aus reiner sind. Die Konkurrenz des alten Glycerinbetriebes, also der direkten Verseifung der Fette mit Arbeiten auf Unterlauge mit den Fettspaltungsverfahren ist daher nur dann einigermaßen möglich, wenn alle Betriebsvorteile ausgenützt werden, wenn man also unter Vermeidung mechanischer Verluste zweckentsprechende Auswahl der geeigneten Öle und Fette trifft, den Glyceringehalt in der Seife und im Salz genau feststellt und die Unterlaugen unter Anwendung geeigneter Chemikalien und Ausübung genauer chemischer Kontrolle gründlich reinigt. **(G. Hauser, Seifens.-Ztg. 1910, 279 u. 327.)**

Zur Reinigung der Glycerinwässer und glycerinhaltigen Laugen vor der Eindampfung entfernt man ganz allgemein zuerst die anorganischen und organischen Verunreinigungen, deren Menge durch die Menge der im Wasser gelösten Körper, das beim Spalten verwendet wurde, sowie durch die Verunreinigungen der Öle, Fette und des Spaltmittels bedingt ist. Um daher gute Glycerinwässer zu erhalten muß man von vornherein mit Kondenswasser arbeiten und auf möglichst reine Fette hochprozentige Spaltmittel einwirken lassen.

Zur Vorreinigung von Zinkglycerinwasser säuert man mit Schwefelsäure an, setzt das Zinksulfat mit Kalk in Zinkhydroxyd und Calciumsulfat um, filtriert, dampft auf 25° Bé ein und stumpft mit Schwefelsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion ab. Wenn man die mit Schwefelsäure gewaschenen Fettmassen durch Erhitzen auf 130° gut vortrocknet, mit überhitztem, sorgfältig entwässertem Dampf arbeitet und nur das zur Reaktion nötige Wasser zusetzt, so erhält man direkt Glycerinlaugen von 10—15° Bé. Das Glycerinwasser von der Autoklavenspaltung mit Magnesia wird ebenfalls mit Schwefelsäure angesäuert, worauf man die Fettsäuren sorgfältig abschöpft, die Schwefelsäure mit Kalk ausfällt, nach dem Eindampfen auf 15° Bé den überschüssigen Kalk mit Schwefelsäure entfernt und die organischen Verunreinigungen mittels schwefelsaurer Tonerde ausfällt. Der in dem Glycerinwasser gelöst bleibende schwefelsaure Kalk kann mit aufgeschlämmtem kohlensauren Baryt oder besser noch mit Bariumoxalat entfernt werden. Das Resultat der Vorreinigungsmethoden hängt naturgemäß von dem Grade der Vorreinigung des Fettes, von der Spaltmethode und von der Reinheit des zur Spaltung verwendeten Wassers ab. Das reinste Rohglycerin liefert die Zinkspaltung, ein gutes Produkt erhält man bei der Spaltung reiner Fette nach dem Twitchellverfahren und das schlechteste Rohglycerin bei der Schwefelsäurespaltung. **(Seifens.-Ztg. 41, 1189.)**

Zur Aufarbeitung des Säurewassers, das durch Zerlegung der bei der Fettspaltung mit Metallen oder mit Metalloxyden entstehenden Seifen mittels Säuren erhalten wird, fällt man aus

dem Abwasser mit Alkalien oder Soda zunächst die Metalle aus und dampft das neutralisierte Filtrat zur Abscheidung der in ihm gelösten Salze ab, um so nicht nur die Metalle, die direkt wieder als Spaltmittel verwendbar sind, sondern auch die großen Glycerinmengen wiederzugewinnen, die sonst mit dem Abwasser verloren gingen. **(D. R. P. 208 806.)**

Zur quantitativen Gewinnung des Glycerins aus wasserunlöslichen Seifen rührt man das Kalkseifenpulver mit Wasser oder mit schwachem Glycerinwasser einer vorhergehenden Auswaschung zu einem Brei an, filtriert durch eine Filterpresse mit großen Eingängen und Kammern oder Rahmen, laugt mit Wasser unter Druck aus und verarbeitet das so gewonnene, immer konzentrierter werdende Glycerinwasser wie üblich. **(D. R. P. 268 648.)**

Zur Gewinnung von wasserfreiem Glycerin neben Acidylderivaten aromatischer Basen erhitzt man nach **D. R. P. 136 274** beispielsweise 60 g rohes Rüböl mit 21 g Anilin im Autoklaven etwa 20 Stunden auf 210°. Oder man verwendet statt des Anilins Basen der Naphthalinreihe, Diamine oder Benzidin u. dgl., bewirkt so den Eintritt der Säurereste der Fette in das Basenmolekül und gewinnt zugleich, weil während der ganzen Operation kein Wasser zugegen ist, völlig wasserfreies Glycerin.

Zur Vorreinigung von Rohglycerin, das, wenn es aus stark zersetzten Fetten gewinnen wurde, meist wegen der Anwesenheit großer Eiweißmengen nicht direkt destillierbar ist, verestert man es in Abwesenheit von Wasser mit einer organischen Säure, deren Glycerinester im Wasser unlöslich ist, reinigt den erhaltenen Ester, spaltet ihn und konzentriert das so gewonnene Glycerinwasser wie üblich. **(D. R. P. 302 826.)**

Zur Gewinnung technisch und chemisch reinen Glycerins verseift man die Ester oder Stickstoffverbindungen des Rohglycerins vor dem Destillieren oder der glycerinhaltigen Wässer vor der Konzentration quantitativ mit Hydraten der Alkalien oder alkalischen Erden in der Hitze. Auf diese Weise werden die Schwefelverbindungen des Protols (Gärungsrohglycerin [357]) und die Verunreinigungen, die im gewöhnlichen Rohglycerin aus übergegangenen Seifenresten stammen, bei 100—120° im Überschuß des Alkalis vollständig entfernt. **(D. R. P. 310 606.)**

354. Unterlaugenglycerin.

Eine ausführliche Beschreibung der Glyceringewinnung aus Seifenunterlaugen veröffentlicht **G. Davis in Seifens.-Ztg. 28, 265 ff.**

Die Gewinnung und Reinigung von Seifenlaugenglycerin nach dem Garriguesprozeß beschreibt **G. A. Moore in Journ. Ind. Eng. Chem. 2, 283.**

Die rationelle Gewinnung von glycerinhaltigen Unterlaugen ist in **Seifenfabr. 1920, 295** beschrieben.

Die Unterlaugen der Seifenfabrikation enthalten als wertvollsten Bestandteil das bei der Fettspaltung erhaltene Glycerin, daneben jedoch sämtliche Verunreinigungen, das überschüssige Kochsalz und ebenso die überschüssigen Alkalien und nicht abgeschiedene Seife. Diese Laugen, die früher einfach wegflossen, da ihre Aufarbeitung damals sehr schwierig war, werden heute konzentriert und in dieser Form (als Walkextrakt) häufig von anderen Betrieben auf die wertvollen Bestandteile verarbeitet.

Die Gewinnung des Glycerins aus der Seifenunterlauge mittels überhitzten Wasserdampfes (in England patentiert am 10. Juni 1858) ist in **Polyt. Zentrb. 1859, 589** beschrieben.

Nach einem früher in Amerika ausschließlich ausgeübten Glyceringewinnungsverfahren neutralisierte man die nicht mehr als 1% Ätznatron enthaltenden Seifenunterlaugen mit Schwefelsäure, trennte die Glycerinschicht ab, filtrierte sie, konzentrierte das Filtrat im Vakuum bis 28° Bé, destillierte mit gespanntem Wasserdampf und saugte das Glycerin von dem wiederverwertbaren Kochsalz ab. Jedenfalls war das so erhaltene einfache Destillatglycerin nicht rein genug und es ist überdies zweifelhaft, ob die Salzausscheidung aus 28grädigem Glycerin eine vollständige ist. **(O. Nagel und O. Heller, Seifenfabr. 20, 457.)**

In **D. R. P. 18 214** wird empfohlen, zur Spaltung von 3000 kg Fett speziell zur Glyceringewinnung etwa 1500 kg 38grädige Natronlauge zu verwenden, mit der man etwa 1 Stunde kocht, worauf man so lange mit kochender 5proz. Natronlauge versetzt, bis ein klarer Seifenleim entsteht, den man mit 150—200 kg ebenfalls 38grädiger Lauge aussalzt. Die erhaltene Unterlauge wird eingedampft und in der Menge von etwa 2000 kg noch einmal statt gewöhnlicher Lauge zum Aussalzen von etwa 400 kg stearinreichem Fett (Talg) verwendet. Es genügen, wenn man so verfährt, bei einer Konzentration bis auf ein Gesamtgewicht von 1200 kg einige Kilogramm schwefelsauren Alkalis zum Aussalzen der Seife. Die so gewonnene Unterlauge, die das Glycerin beider Fettmengen enthält, ist frei von Ätznatron und ihres geringen Salzgehaltes wegen leicht auf reines Glycerin verarbeitbar. Vgl. auch **D. R. P. 20 275.**

Zur Glyceringewinnung aus Unterlaugen befreit man sie in einem ersten Prozeß durch Behandlung mit 0,5% Eisensulfat oder Kalkmilch, folgende Neutralisation mit Salzsäure und Alkalischstellung auf einen Gehalt von 0,01% freien Alkalis von den eiweiß-, seifenartigen und harzigen Stoffen, scheidet die Salze durch Eindampfen der gereinigten Laugen im Vakuum ab, destilliert das Rohglycerin mit überhitztem Dampf und konzentriert das Destillat durch Eindampfen. Das reine Handelsprodukt soll bei 15% ein spez. Gewicht von 1,262 besitzen, höchstens 0,008% Kochsalz 0,01% Asche, keine höheren und höchstens 0,6% niedere Fettsäuren enthalten und neutral reagieren. **(J. F. Hinkley, Seifens.-Ztg. 1908, 59.)**

Es wurde auch versucht, das Glycerin der Seifenunterlaugen an Fettsäuren zu binden, die Salze aus diesen künstlich gebildeten Fettmassen auszuwaschen und das Glycerin dann wieder in reiner Form abzuspalten. **(Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1881, 941.)** — S. a. **D. R. P. 302 826.**

Zur Aufarbeitung der je mit wachsendem Gehalt an Kali oder gelatinösen Substanzen immer niedriger bewerteten Seifenunterlaugen verfährt man nach **B. Lach** heute in der Weise, daß man die in der Lauge enthaltenen Alkalien mittels der entsprechenden Menge Fettsäure bindet und nunmehr die eigentliche Neutralisation bis zu ganz schwacher alkalischer Reaktion mit Schwefel- oder Salzsäure bewirkt. Man kann aber auch die evtl. aufgekochte Lauge zuerst von den mechanischen Verunreinigungen befreien und das indirekt gekochte klare Filtrat so lange mit Schwefelsäure versetzen, bis es nur noch schwach alkalisch reagiert. Man fällt nun mit Aluminiumsulfat, zuweilen auch mit Eisenpersulfat die Fettsäuren als unlösliche Metallsalze zugleich mit Harzen, Eiweißarten, Leim- und Schleimstoffen aus, filtriert, neutralisiert das Filtrat zuerst mit Soda, dann mit Natronlauge und filtriert von der ausgeschiedenen Tonerde. Evtl. noch vorhandene Verunreinigungen leimiger oder harziger Art werden mit Kalkmilch oder Filtron u. dgl. entfernt, worauf man filtriert und das Filtrat der ersten Filtration einer zweiten, der sog Reinfiltration, unterwirft. Zur Gewinnung der in die Unterlaugen übergegangenen flüchtigen Fettsäuren scheidet man diese nach **Garrigues** aus der eingedickten Lauge mit Schwefelsäure ab und destilliert sie mit Wasserdampf über, wobei allerdings eine teilweise Esterifizierung der Fettsäure nicht zu vermeiden ist. Wenn schließlich die Temperatur im Verdampfer auf 120—123° gestiegen ist, unterbricht man das Eindampfen und schleudert das ausgeschiedene, in Kühlanlagen oder als Streusalz verwendbare Salz von dem sehr dunklen, noch stark verunreinigten Glycerin, das nun bis zum erforderlichen Reinheitsgrad ein oder mehrere Male destilliert wird, ab. Dieses Glycerin enthält nun noch Pflanzenleime, die sich durch Ferrichlorid beseitigen lassen, während die Pflanzengummen im Rohglycerin verbleiben und erst bei dessen Raffination abgeschieden werden können. Der Gesamtverlust während der Operation beläuft sich auf 5—10%, und die Herstellungskosten betrugen für das ganze Reinigungsverfahren vor dem Kriege für 100 kg Dynamitware 18—24 Mark. **(Seifens.-Ztg. 40, 198, 229 u. 261;** vgl. **H. Keutgen, ebd. 41, 893, 925.)**

In **Seifenfabr. 40, 295** finden sich Angaben über die Leitung des Sudes zwecks Gewinnung einer konzentrierten, direkt auf Glycerin verarbeitbaren Unterlauge.

355. Glyceringewinnung aus Unterlaugen, Spezialverfahren.

Ein älteres Glyceringewinnungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Seifenunterlaugen mit Kochsalz versetzt, filtriert, das Filtrat zur Abscheidung der fetten Säuren mineralsauer stellt und sie dann durch Albumin oder ein Metallsalz niederschlägt. **(D. R. P. 21 586.)** Vgl. **E. P. 1728/1882.**

Ein Verfahren der Glyceringewinnung aus Unterlauge beruht ferner auf ihrer Behandlung mit Salzsäure oder, wenn sie viel Soda enthält, mit Kohlensäure. **(D. R. P. 16 665.)**

Ein Verfahren der Aufarbeitung stark salzhaltigen Rohglycerins oder der kochsalzreichen Seifenunterlaugen mittels absoluten Alkohols ist in **D. R. P. 25 994** beschrieben.

Nach **D. R. P. 20 275** benützt man die eingedampfte Unterlauge wiederholt zum Aussalzen, dampft sie dann bis zum Auskrystallisieren des Kochsalzes ein und fraktioniert das Filtrat im Vakuum mit überhitztem Wasserdampf. (S. o.)

Besonders viel Salz enthaltende Glycerinrohlaugen werden mit 3—5% Magnesiumoxychlorid, das auf 40 Tl. Magnesia 95 Tl. Magnesiumchlorid enthält, zusammen verarbeitet. Man mischt dann die nötige Sandmenge zu und erhält so eine poröse trockene Masse, die man in Stücken in eine Retorte bringt und durch Überleiten von überhitztem Wasserdampf zerlegt. **(D. R. P. 34 309.)**

Die dialytische Reinigung bzw. Gewinnung des Glycerins aus den Seifensiederunterlaugen durch Pergamentpapiermembranen wurde das erste Mal in **D. R. P. 13 953** beschrieben.

Zur osmotischen Abscheidung des Glycerins aus Seifensiederunterlauge wird in **D. R. P. 17 547** an Stelle des Pergamentpapieres Guttaperchapapier vorgeschlagen, das für Glycerin völlig undurchlässig ist. Man soll auf diese Weise das Eindampfen der Osmosewässer ersparen können.

Um die Seifensiederlaugen zur Gewinnung des Glycerins von den Begleitstoffen (Salze, Seife, Eiweiß- und Farbkörper, Thiosulfate, Sulfide usw.) zu reinigen, behandelt man die Laugen mit Kalk, fügt dann Harz zu, kocht auf, neutralisiert die Flüssigkeit mittels einer Mineralsäure und fügt solange noch ein Niederschlag entsteht, Eisenchlorid hinzu. Man filtriert dann den abgesetzten Fett-Berlinerblauschlamm, erhitzt die Lauge mit Salzsäure, bläst zur Zersetzung der Schwefelverbindungen Luft durch die Flüssigkeit bzw. setzt, bis freies Chlor im Überfluß vorhanden ist, Chlorkalk zu, filtriert vom Schwefel und dampft die Lauge nach der Neutralisation ein. Ihr Gehalt an Sulfocyaniden ist so gering, daß auf den im Patent angegebenen umständlichen weiteren Reinigungsprozeß verzichtet worden kann. **(E. P. 8051/1885.)**

Zur Verarbeitung von Seifenunterlauge versetzt man sie mit 0,3—0,25% Kalk und weiter mit der zur Neutralisation der durch Analyse festgestellten freien Alkalien ausreichenden Menge Eisensulfat, -chlorid oder -acetat. filtriert, und zwar gewöhnlich kalt oder, wenn die Lauge sehr reich an Glycerin ist, in heißem Zustande, um das gebildete Eisenhydrat und die Eisenseife, die in der Kälte tei weise gelöst bleiben, in Lösung zu bringen. Würde man direkt konzentrieren, so erhielte man durch die suspendierten unlöslichen Stoffe sowie durch das Eisenhydrat und

basische Eisenacetat, die durch die Zersetzung des Eisenacetats und anderer zersetzbarer Eisensalze ausgefällt sind, verunreinigtes Kochsalz. Man kocht daher auf und setzt zur völligen Ausfällung des Eisens eine eben ausreichende Menge Ätznatron zu, filtriert dann, dampft ein und destilliert wie üblich. **(D. R. P. 86 563.)**

Nach **B. Lach** kann man die Unterlaugen statt mit dem sonst verwendeten Aluminiumsulfat mit einem unter dem Namen Persulfat im Handel befindlichen Eisensalz reinigen. Dieses Präparat schlägt Verunreinigungen kolloidaler Natur besser nieder als Tonerdesalze, bindet das in den Unterlaugen evtl. vorhandene Arsen in Form einer unlöslichen Eisenverbindung und liefert Unterlaugenglycerine, die, obwohl dunkler gefärbt als die mit Tonerde gereinigten, bei der Destillation doch helle und reine Destillate geben. **(Seifens.-Ztg. 42, 256.)**

Weitere Verfahren der Glyceringewinnung aus Unterlauge sind ferner in **D. R. P. 17 469, 18 012, 17 299** und in den **E. P. 3138** und **2462** von **1881** beschrieben.

Zur Gewinnung von Glycerin aus Seifenunterlaugen behandelt man diese zwecks Oxydation und Unschädlichmachung der Schwefelverbindungen und zur Überführung und leichten Abscheidbarkeit der schleimigen und schlammigen Fettstoffe vor oder nach der Ansäuerung mit Ozon. **(D. R. P. 310 045.)**

Zur Gewinnung konzentrierter Glycerinlösungen aus Seifenunterlaugen versetzt man sie mit Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Furfurol, Amylalkohol oder Äthylchlorhydrin oder einem anderen Glycerinlösungsmittel in der Menge von 10—20 Vol.-% der Lösung und läßt langsam ausfrieren. Es bilden sich Eiskrystalle und unter ihnen die alkoholische starke Rohglycerinlösung, während auf dem Boden des Gefäßes die Verunreinigungen zur Abscheidung gelangen. **(D. R. P. 314 446.)**

356. Glycerin reinigen, bleichen.

Ein Verfahren zur Reinigung von gebrauchtem Glycerin, z. B. aus Gasuhren, mit Gußeisenspänen, die im Laufe mehrerer Wochen alle Verunreinigungen niederschlagen, beschreibt **E. Kunath** im **Polyt. Zentr.-Bl. 1869, 972.**

Über Abscheidung, Entfärbung und Reinigung des Glycerins mit 0,1% Zinkcarbonat unter hohem Druck bzw. mit metallischem Aluminium siehe **E. P. 5383/1885** und **A. P. 345 174.**

Die auf den Gehalt von Eisenverbindungen zurückführbare Dunkelfärbung von Glycerin, Fetten oder Ölen läßt sich durch gelindes Erwärmen mit Magnesia, Magnesiumcarbonat, Calciumchlorid, Tonerde oder Silicaten beseitigen. Auch durch Behandlung der etwa 80proz., 7—9% organische Verunreinigungen enthaltenden Glycerinlaugen mit Aluminiumoxydhydrat konnte man die verunreinigenden Stoffe bis auf etwa 3% entfernen. **(O. Heller, Seifenfabr. 20, 386.)**

Zum Bleichen von Glycerin behandelt man es in rohem oder vorgereinigtem Zustande oder schon die der Fettspaltung zu unterwerfenden Fette und Öle mit Hydrosulfiten oder Formaldehydsulfoxylaten, und zwar mit möglichst schwerlöslichen Salzen, um den Asehengehalt des Glycerins nur unwesentlich zu erhöhen. Beim Zusatz des Bleichmittels schon vor der Fettspaltung findet auch eine Aufhellung der Fettsäuren statt. **(D. R. P. 224 394.)**

Zur Gewinnung von reinem Glycerin behandelt man die glycerinhaltigen Flüssigkeiten mit Bleioxyd oder Bleihydroxyd und zerlegt das ausgefallene, unlösliche Glycerinblei mit Schwefelwasserstoff oder Säuren, nach der Zusatzanmeldung unter Druck, und erhält so direkt 16proz. Glycerinlösung und Bleioxyd, das wieder verwendet wird. Man verrührt z. B. 200 Tl. 63proz. Rohglycerin mit 600 Tl. Wasser verdünnt, nach Zusatz von 350 Tl. Bleiglätte 6 Stunden bei 60—70° und digeriert den abgesaugten, ausgewaschenen weißen Brei bei 70—80° kongoschwefelsauer bis zur Zerlegung der Bleiverbindung, saugt abermals ab, neutralisiert das Filtrat mit Bariumcarbonat, filtriert, dampft ein und erhält nach Destillation im Vakuum 110 Tl. Ausbeute Man kann auch 575 Tl. des Glycerinbleies mit 600 Tl. Wasser während 2 Stunden im Rührautoklaven bei 160° spalten, aus der 16proz. klaren Glycerinlösung durch Kohlensäure das Bleioxyd ausfällen und destillieren **(D. R. P. 303 805 und 305 174.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens scheidet man mit Bleiglätte und Natronlauge aus einer wässerigen 10proz Glycerinlösung durch Mischen der Bestandteile in einer Kugelmühle 90% des vorhandenen Glycerins als dicke, gelblichweiße Bleiverbindung ab, während in der Lösung nur noch 1% Glycerin bleibt. **(D. R. P. 305 175.)**

Angaben über die Ausfällung der Verunreinigungen des Rohglycerins durch Bleihydroxyd bringt **Fricke** in **Zeitschr. f. Öl- u. Fettind. 1921, 665.**

Zur Gewinnung von reinem Glycerin flockt man die Verunreinigungen des Rohglycerins zweckmäßig unter Erwärmung mit Wasserglaslösung ganz oder teilweise aus, dampft dann bis zur Bildung einer Krystallhaut ein und läßt schließlich evt. eine Reinigung mit Kalkmilch oder Baryt folgen. **(D. R. P. 323 666.)**

Die Herstellung von reinem, farblosem Glycerin für pharmazeutische Zwecke, besonders die Entlüftung des Rohproduktes und seine Entfärbung mit 0,3—0,5% Entfärbungskohle bei 80°, beschreibt **Verbeek** in **Seifens.-Ztg. 1920, 589.**

357. Sog. Gärungsglycerin.

Über die Gewinnung von Glycerin bei der alkoholischen Vergärung von Kohlenhydraten durch Hefe und die Beeinflussung der Ausbeute durch die Art der Nährlösung und Heferasse, die Temperatur, Stickstoffverbindungen, Zuckergehalt, Zuckerart und Lüftung siehe **A. Kossowicz, Österr. Chem.-Ztg. 19, 160.**

Das bei der alkoholischen Gärung besonders in ihren ersten Stadien am reichlichsten gebildete Glycerin ist kein Gärprodukt, sondern ein Stoffwechselprodukt der Hefe und in der Ausbeute von ihrer Lebensenergie und Eigenart abhängig. Dementsprechend steigern Zucker und andere die Hefetätigkeit erhöhende Stoffe auch die Glycerinausbeute. **(W. Seifert und R. Reisch, Zentralbl. f. Bakt. 1904, 574.)**

Zur Gewinnung von Glycerin aus den Trestern der Spiritus- oder Weinfabrikation dampft man die Trestermasse nach der Destillation soweit als möglich ein, filtriert von der Pottasche und bei Anwendung von Weintrestern vom auskrystallisierten weinsauren Salz, vermischt den Sirup mit pulverförmigem ungebranntem Kalk und laugt das granulierte Gemenge erschöpfend mit denaturiertem Sprit aus. Nach Abdestillierung des vollständig wiedergewinnbaren Alkohols hinterbleibt das Gärungsglycerin, als Produkt, das etwas süßer schmeckt als das Fettspaltungsglycerin. **(E. Barbet, 6. Internat. Kongr. f. angew. Chem. Rom 1906.)**

Zur Glyceringewinnung aus den Destillationsrückständen der alkoholischen Gärung erhitzt man diese bis zum völligen Entweichen der sich bildenden Gase und Dämpfe auf 200°, entfernt so die später das Schäumen hervorrufenden Stoffe und kann dann die Destillation des Glycerins im Vakuum beginnen. **(D. R. P. 114 492.)**

Ein Glycerin- und Ammoniakgewinnungsverfahren aus Destillationsrückständen vergorener Massen (Schlempen) in kontinuierlichem Betrieb im Vakuumapparat zur Verhütung des Schäumens ist in **D. R. P. 125 788 u. 147 558** (Vorrichtung) beschrieben. Nach einer Abänderung des Verfahrens breitet man die konzentrierten, evtl. mit Kalk versetzten Destillationsrückstände auf festen Platten aus, von denen in besonderer Vorrichtung die getrockneten Rückstände durch Abstreifen aus dem Apparat entfernt werden. **(D. R. P. 129 578.)**

Ein Verfahren zur Gewinnung von Glycerin aus Destillationsrückständen vergorener Massen, wie Schlempe, beruht auf der Erkenntnis, daß man bei der Destillation der Schlempe im Vakuum unter 300° nach dem Übergehen des Glycerins und des Wassers einen bei dieser Temperatur flüssigen und daher abfließenden Rückstand erhält. Der zugehörige Apparat ist in **D. R. P. 141 703** beschrieben.

Zur gleichzeitigen Gewinnung des in Schlempen je nach ihrer Herkunft enthaltenen Glycerins und der Fettstoffe oder des Glycerins und des Betains trocknet man die Schlempe vorerst gänzlich ein und wäscht das Trockenprodukt mit einem Gemenge von absolutem Alkohol und Aceton oder Kohlenstofftetrachlorid. Zur Gewinnung und Isolierung der gleichzeitig vorhandenen Bernsteinsäure fällt man diese vor der Einengung der Schlempe in Gegenwart einer Erdalkalibase mit einem Ferrisalz aus. Die anderen noch vorhandenen Säuren (Äpfel-, Wein- und Zitronensäure) bleiben unter den Versuchsbedingungen als Erdalkalisalze gelöst. Nach dem Filtrieren des bernsteinsauren Eisens engt man dann bis zur Fällung der Erdalkalisalze der anderen Säuren ein. Aus dem alkoholischen Extrakt gewinnt man durch Verdampfung des Lösungsmittels das Glycerin in der Weise, daß man aus dem Trockenrückstand mit Kohlenstofftetrachlorid das Betain herauslöst. **(D. R. P. 253 573.)**

Nach einem anderen Verfahren fällt man aus der Melasseschlempe mit einer kleinen Menge Gerbextrakt die Eiweiß- und Peptonstoffe, sammelt den Niederschlag und trocknet ihn. Im Filtrat fällt man mit Ferrisalz (Eisenchlorid), folgendes Alkalischstellen mit Kalk, Neutralisation des Kalküberschusses mit Kohlensäure oder etwas Soda die organischen Säuren (Bernsteinsäure), filtriert und dampft das Filtrat z. B. in der in **F. P. 427 458** beschriebenen Vorrichtung zur Trockne. Dem trockenen Rückstand entzieht man mit Aceton die Äpfelsäure als Kaliummalat, das auf Äpfelsäure und Kaliumsalze verarbeitet wird. Dem Acetonrückstand entzieht man mit heißem oder kaltem Äthylacetat methodisch die unvergorenen Glucosen (Raffinose) und das Betain, die durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden können. Aus dem Äthylacetat-Waschrückstand gewinnt man mit heißem Amylalkohol das Glycerin und erhält nach dem Abkühlen zwei Schichten, von denen die eine aus reinem Glycerin und die andere aus mit Glycerinkalk gesättigtem Amylalkohol besteht, der in den Prozeß zurückgeht. **(D. R. P. 268 354.)**

Bei der Destillation der Schlempe setzt man ihr ein höheres Metallhydroxyd zu, das einfache und höhere Hydroxyde bildet, mit flüchtigen Fettsäuren ein unlösliches basisches Salz gibt und durch fortwährende Oxydation in seiner höheren Form erhalten bleibt. Man säuert dann die Flüssigkeit an und scheidet das Glycerin ab. **(A. P. 1 357 138.)**

Die während des Krieges zu hoher Vollkommenheit ausgebildete Herstellung des Gärungsglycerins wird am besten mit S. Ellipsoideus (var. Steinberg oder Kalifornische Weinhefe), insbesondere mit der ersteren Hefeart, vollzogen. Man arbeitet in alkalischer (s. u.) Lösung, z. B. unter Zugabe von fester Soda in der Menge von höchstens 5% der Gärlösung, die man in möglichst großen Portionen, deren Größe sich nach der Natur der Maische richtet, zusetzt und wartet vor Zugabe einer neuen Menge ab, bis sich ein Niederschlag gebildet hat, und die Gärung bzw. Gasentwicklung zeitweise aufhört. Die beste Temperatur liegt zwischen 30 und 32°, die beste Zuckerkonzentration zwischen 17,5 und 20%. Man kann so unter Zusatz von etwas günstig wirkendem Salmiak und einer Anstellhefe, die 10% des Volumens der endgültigen Maische beträgt und 5—10% Hefe enthält, 20—25% des Zuckers in Glycerin von hohem Reinheitsgrad, der Dichte 1,26 und mit einem Aschegehalt von nur 0,009%, umwandelten. Als zuckerhaltige Flüssigkeiten

werden ungenießbare Melassen verwendet. (Zentr.-Bl. 1919, IV, 461 und J. R. Eoff und Mitarbeiter 1920, II, 705 und IV, 508.)

Als Nebenprodukte gewinnt man Alkohol und Kohlensäure. Zur Isolierung des Glycerins neutralisiert man die Maische in Eisenbottichen mit Schwefelsäure, fügt Eisenvitriol hinzu, erhitzt nahe zum Sieden, setzt Kalkmilch bei, filtriert, behandelt die Preßkuchen mit Dampf, die Lösung abermals mit Eisenvitriol und Kalk und so fort, um schließlich die Flüssigkeit im Vakuum einzudampfen und den Sirup, der 30—35% Glycerin enthält, zu destillieren.

Nach Versuchen von **W. Connstein** und **K. Lüdecke** bewirkt auch der Zusatz von phosphorsaurem Natron in der Menge von 70% (bezogen auf Zucker) die Erhöhung der Glycerinausbeute, wobei allerdings zugleich ausgezeichnete Nährböden für Milchsäurebakterien geschaffen werden, die Zucker verzehren und das Glycerin stark verunreinigen. Man verwendet daher als alkalischen Zusatz am besten 200% des Zuckergewichtes Natriumsulfit, schaltet zeitweise eine Erholungszwischengärung ohne Sulfitzusatz ein und erhält so, da das Sulfit die Milchsäurebakterien abtötet, einen befriedigenden Verlauf der Operation. Die Ausbeute steigt von 23% Glycerin bei 40% Natriumsulfitzusatz auf 36,7% wenn man 200% Sulfit beigibt. Als Nebenprodukt entstehen 10% Acetaldehyd, und zwar als Folge der Umsetzung des Sulfits mit der entstehenden Kohlensäure zu Bicarbonat und Bisulfit, von denen das letztere den Aldehyd vor den Angriffen der Hefe schützt. Nach dem Verfahren, das in **Ber. 52, 1885** näher beschrieben ist, und das bis zum Jahre 1919 geheimgehalten wurde, wurden während des Krieges monatlich mehr als 1 Mill. kg Glycerin hergestellt. Es gelang schließlich im Großbetriebe aus 100 kg Melasse regelmäßig 20—25 kg reines Gärungsglycerin zu gewinnen.

Zur Erzeugung von Glycerin auf dem Gärungswege arbeitet man in alkalischer Reaktion, die man zweckmäßig mit Hilfe von Sulfiten erzeugt, bei Gegenwart von Katalysatoren und Neutralsalzen des Magnesiums. Die Hefe kann, wenn sie bei Beendigung jeder Gärung einer Reinigungsgärung unterworfen wird, mehrere Male benützt werden. (D. R. P. 298 593—596.)

Siehe auch **A. P. 1 425 838**: Gewinnung von Glycerin durch Hefegärung einer mit Natriumsulfit und -bisulfit versetzten Lösung eines vergärbaren Zuckers.

Nach **E. P. 188 330/1920** vergärt man eine Lösung von 1 Tl. Zucker, 0,5 Tl. wasserfreiem Natriumsulfit und 0,25 Tl. Magnesiumsulfat in 5 Tl. Wasser bei 32° mit 0,1 Tl. Hefe und soll so auf das Zuckergewicht bezogen neben 15% Alkohol 33% Glycerin enthalten.

Gute Resultate erzielte **K. Schweizer** auch in möglichst neutraler Lösung mit 40 g Saccharose, 2 g Ammoniumbiphosphat, 1 g Dikaliumphosphat, 10 g Preßhefe und 400 g Wasser im Apparat von **Hayduck**. Gleich nach Beginn der Gärung wurden 30 g Natriumsulfit zugesetzt und man erhielt dann bei möglichstem Luftabschluß aus 100 g Zucker durchschnittlich 21,3 g Glycerin. (Zentr.-Bl. 1919, II, 765.)

Nach **A. P. 1 368 023** setzt man den zuckerhaltigen auf Glycerin zu vergärenden Lösungen nicht alkalisch reagierende lösliche Salze in größerer Menge zu, als zur Ernährung der Hefe nötig ist.

Zur Gewinnung von Gärungsglycerin vergärt man hochkonzentrierte, z. B. 40 proz. Zuckerlösungen durch große Hefemengen und destilliert zeitweise unter evtl. Anwendung des Vakuums einen Teil des Alkohols ab. (D. R. P. 331 694.)

Nach **D. R. P. 338 734** soll man den mittels Hefe in Gärung versetzten, etwa 40 proz. Zuckerlösungen während der Gärung allmählich Wasser zusetzen, um den gebildeten, die Glycerinentstehung hemmenden Alkohol zu verdünnen.

Zur Gewinnung des Glycerins aus den Rückständen der Glyceringärungsmassen behandelt man letztere mit Kochsalz oder anderen in Alkohol und Äther unlöslichen Salzen, zerstäubt die Massen zur Trocknung gegen einen Luftstrom und extrahiert das Pulver mit Alkohol oder Äther. Auf diesem Wege lassen sich allgemein Flüssigkeiten oder breiige Massen in trockene, gut extrahierbare Form überführen. (D. R P. 326 728.)

358. Glycerinersatz.

Die vor dem Kriege im Handel üblichen Glycerinersatzprodukte bestanden hauptsächlich aus Mischungen von Chlormagnesium, seltener von Chlorcalcium mit Sirup oder Traubenzucker. Häufig enthielten die Produkte auch noch Pflanzenschleime und Gummilösungen und zur Verhinderung der Gärung geringe Zusätze von Formaldehyd, Kresol, Fluornatrium u. dgl. Man verwandte diese Produkte besonders in Gummifabriken, weil sie in bestimmter Zusammensetzung den Gummiwaren denselben Glanz verleihen wie Glycerin. (**Welwart, Seifens.-Ztg. 1911, 723.**)

Ein Glycerinersatz, bestehend aus Magnesiumchlorid, Stärkezucker und Dextrin wurde schon von **E. Geißler** in **Pharm. Zentralh. 1882, 546** beschrieben. So verrührt man z. B. zur Herstellung eines Glycerinersatzes für Textilzwecke nach und nach in eine Chlorcalciumlösung von 9° Bé so viel weißen Kartoffelsirup, daß die Flüssigkeit beim Messen 30° Bé zeigt, und filtriert dann durch Leinwand.

Einen vollkommenen Glycerinersatz gibt es nicht und kann es auch in dieser allgemeinen Form und im Hinblick auf die Vielseitigkeit des Glycerins niemals geben, besonders wenn man die chemischen Verwendungsmöglichkeiten, also z. B. die Herstellung des Nitroglycerins mit ins Auge faßt. Immerhin fehlte es während des Krieges, als die Heeresverwaltungen das gesamte Glycerin beschlagnahmt hatten, für die einzelnen Verbrauchszweige nicht an Ersatzstoffen, die den Anforderungen der verschiedenen Verwendungszwecke angepaßt waren

Die während des Krieges entstandenen Glycerinersatzmittel lassen sich nach ihrer Beschaffenheit in fünf Gruppen einteilen, uns zwar in Schleim- und Leimlösungen, Zuckerlösungen, ölhaltige Ersatzmittel, Salzlösungen und schließlich Mischungen der verschiedenen Gruppen. So besteht z. B. das besonders für kosmetische Zwecke hergestellte Glycerinorapräparat seinen Hauptbestandteilen nach aus Calciumchlorid, milchsaurem Calcium und Pflanzenschleim. Die Zusammensetzung verschiedener dieser Glycerinersatzstoffe ist in **Pharm. Ztg. 1917, 61, 99** u. **105** angegeben. Man erhält aber auch bei Verwendung von Stärkezucker, Melasse, Erythrit und Pentosen oder aus Glycerin, Wasser und Pflanzenschleimen für Spezialzwecke mehr oder weniger gut verwendbare Produkte. **(K. Löffl, Seifens.-Ztg. 48, 572.)**

Als bloß Wasser anziehender Glycerinersatz eignet sich eine Zucker- oder Erythritlösung, wenn das Glycerin als Reduktionsmittel wirken oder wenn die Ausfällung des Kupferoxydes durch Natronlauge verhindert werden soll, muß es durch eine Lösung von Stärkezucker ersetzt werden. **(H. Pomeranz, Zeitschr. f. Textilind. 23, 159.)**

Der Glycerinersatz Mollphorus ist eine hochprozentige, besonders präparierte flüssige Raffinade, die Rohr- und Invertzucker in einem bestimmten Mengenverhältnisse enthält und das Glycerin für pharmazeutische Zwecke, z. B. zur Bereitung von Zinkleim und Trockenpinselpräparaten voll zu ersetzen vermag. **(Meirowsky, Pharm. Ztg. 61, 785.)**

Das Glycerinersatzmittel Lempellin besteht aus einer mit Borsäure haltbar gemachten dünnen Auflösung einer schleimliefernden Substanz, während ein anderes Produkt „Glycerinersatz" (technisch und kosmetisch) aus mehr oder weniger invertiertem Zuckersirup besteht, der kein Glycerin enthält. **(C. Mannich** und **F. Schirmer, Apoth.-Ztg. 30, 718.)**

Der Glycerinersatz Novoglycerin besteht nach **Jung** hauptsächlich aus Leim mit 80% Wasser und vielleicht etwas Glycerin. **(Apoth.-Ztg. 28, 131.)**

Zur Herstellung eines Glycerinersatzes mischt man 300 Tl. einer 33,3proz. Gelatinelösung mit einer Lösung von 100 Tl. Rhodankalium in 50 Tl. Wasser. Auch mit Leim oder Zuckerlösungen statt der Gelatine erhält man so eine zähe Flüssigkeit, die zur Herstellung von Walzenmassen, zur Behandlung des Leders und zur Bereitung von Kitt, Schuhcreme und Zahnpasten genau so wie Glycerin verwendet werden kann. **(D. R. P. 299 228.)**

Auch das Glycinal ist ein sehr verwendbarer Glycerinersatz deshalb, weil es geruchlos, kaum gefärbt, auch unter —20° noch flüssig, mit Wasser, Alkohol und Glycerin in jedem Verhältnis mischbar, in organischen Lösungsmitteln löslich ist, neutral reagiert und selbst als Lösungsmittel für zahlreiche Salze dienen kann. **(G. Blunck, Chem.-techn. Ind. 1919, Heft 4.)**

Nach **D. R. P. 325 647** [Zusatz zu **D. R. P. 323 665**: Herstellung eines Klebstoffes aus Dicyandiamid und Formaldehyd **(Bd. II, [511])**] läßt man die Komponenten ohne Kondensationsmittel aufeinander einwirken und setzt nur zur Beschleunigung der Reaktion Säuren, wasserentziehende Salze oder saure Salze zu. Man erhält dann, ehe aus dem Formaldehyd und dem Dicyandiamid der Klebstoff entsteht, ein öliges, als Glycerinersatz geeignetes Produkt. **(D. R. P. 325 647.)**

Ein Glycerinersatz besteht nach **D. R. P. 328 530** aus 465 Tl. Betain, gelöst in 350 Tl. Wasser, unter Zusatz von 180 Tl. wasserfreiem Calciumchlorid, das die Viscosität der Lösung vergrößern und das Auskrystallisieren des Betains bei ihrem Eindunsten verhindern soll.

359. Speziell: Tego- und Perkaglycerin, Salze organischer Säuren. — Thio- und Polyglycerin.

Über das während des Krieges als fast vollwertiger Glycerinersatz viel verwendete Glykol, seine Eigenschaften und Verwendung, in vorliegendem Fall speziell für medizinische Zwecke, siehe **C. Bachem, Münch. med. Wochenschr. 63, 1475.** Weitere Angaben über dieses Tegoglykol finden sich in **Seife 1917, 3**; vgl. **F. Mendel, Therapie d. Gegenwart 1917, Heft 2.**

Über die Herstellung und die Eigenschaften des Glykols siehe **H. Wolff, Seifenfabr. 40, 245.**

Auch die neuerdings aus Erdöl durch einen Crackprozeß bei 650°, folgende Chlorierung und weitere Umsetzung der Chlorprodukte mit Alkalicarbonaten erhaltbaren Glykole bilden als Gemenge, wie man sie erhält, einen völligen Glycerinersatz und eignen sich auch zur Herstellung von Sprengstoffen mit neuen Eigenschaften insofern, als diese nicht gefrierenden Nitrokörper auch im Gemenge mit Nitrocellulose die Geschützrohre in weitaus geringerem Maße angreifen als Nitroglycerin. **(H. Hibbert, Zentr.-Bl. 1919, IV, 569.)**

Über die aus glykosaccharinsaurem Kali bestehenden Glycerinersatzpräparate siehe **A. Langer, Apoth.-Ztg. 31, 814.**

Die wirtschaftliche Bedeutung der aus milchsauren Alkalien hergestellten Glycerinersatzprodukte (Per- und Perkaglycerin) liegt darin, daß die Darstellung dieser Produkte, auch wenn man vom Zucker ausgeht, den Grundstoff wesentlich besser verwertet, als wenn man ihn auf Gärungsglycerin verarbeitet. Neben den milchsauren Alkalien kommen übrigens auch die Lactate organischer Basen, z. B. milchsaures Anilin und Pyridin, als brauchbare Farbstofflösungsmittel in Betracht. **(C. Neuberg** und **E. Reinfurth, Ber. 53, 1783.)** Vgl. **P. Pannwitz** und **A. Beythien, Pharm. Zentrh. 1918, 357.**

Über die Verwendung des Perkaglycerins in der Pharmakopoe und Kosmetik siehe **K. Lewinsohn** bzw. **E. Saalfeld** in **Pharm. Zentrh. 61, 394** bzw. **Münch. med. Wochenschr. 63, 810.**

Die aus milchsauren Alkalien bestehenden Glycerinersatzprodukte eignen sich, da nach Angaben des **D. R. P. 308 991** 80proz. Lösungen von Natriumlactat bei gewöhnlicher Temperatur kein Wasser abgeben, bei 126° sieden und in 50proz. Lösungen auch bei —60° nicht gefrieren, da diese Lösungen ferner unveränderlich, schwerflüchtig und hochviscos sind, zur Füllung von Rohrrücklaufgeschützen, als Schmiermittel für Dampf- und Eismaschinen, zur Füllung von Gasmessern, zur Kühlung von Motoren, zum Geschmeidigmachen von Leder, zur Herstellung von Buchdruckwalzen usw., kurz zu allen Zwecken, für die sonst Glycerin verwendet wurde. Nach dem Zusatzpatent besteht ein Glycerinersatzprodukt aus Gemischen von Alkalilactaten mit den milchsauren Salzen zwei- und dreiwertiger Metalle. **(D. R. P. 332 167.)**

Jedenfalls ist das Perkaglycerin nach Angaben von **A. Stephan** dem Glycerin an antiseptischer und gärungswidriger Eigenschaft, dem Tegoglykol an Viscosität weit überlegen. Dagegen dürfen Salben, die mit diesem Glycerinersatzstoff angesetzt werden, nicht mit Wasserstoffsuperoxyd oder anderen Oxydationsmitteln zusammen Verwendung finden, da das Perkaglycerin als Katalysator wirkt. **(Zentr.-Bl. 1919, 35.)**

Weiter kamen noch Bariumlactat und das Kaliumsalz der Äthylidenmilchsäure als Glycerinersatzpräparate in den Handel. Über diese und die Anwendbarkeit des Perkaglycerins für medizinische und bakteriologische Zwecke siehe **A. Langer, Dinkler** und **Schaumann,** ferner **P. Sommerfeld in Apoth.-Ztg. 31, 342;** bzw. **Pharm. Ztg. 61, 503;** bzw. **Dtsch. med. Wochenschr. 42, 1075.** Siehe auch **A. Langer, Apoth.-Ztg. 31, 314.**

Einen Eisen nicht angreifenden Glycerinersatz erhält man durch Lösen von molekularen Mengen Zinkacetat und Alkaliacetat in Wasser bzw. durch Zusammenreiben oder Stehenlassen des Salzgemenges. **(D. R. P. 316 136.)**

Auch **Magnesiumbutyrat** allein oder gemischt mit wenig Glycerin, Alkohol oder anderen Glycerinersatzmitteln, besonders mit Magnesiumchlorid, eignet sich wegen seiner Viscosität, Neutralität und Kältebeständigkeit als Glycerinersatzmittel. **(D. R. P. 311 374.)**

Ferner gibt Phthalsäure, in der ein Carboxylwasserstoff durch Natrium ersetzt, das andere mit einem einatomigen Alkohol verestert ist, in verhältnismäßig geringer Konzentration ebenfalls einen brauchbaren Glycerinersatz. **(D. R. P. 313 059.)**

Nach **D. R. P. 254 762** verwendet man bei Herstellung von Appreturen, Schlichten, Anstrichen, Klebstoffen, elastischen und plastischen Massen überall, wo man bisher Glycerin, Zucker, Öle und Fette oder Seifen zusetzte, schwefelhaltige Abkömmlinge organischer Körper, besonders Merkaptane von Kohlenwasserstoffen, und erhält so z. B. aus 50 Tl. Leim, 60—100 Tl. Wasser, 40 Tl. Stärkesirup und 10—30 Tl. eines Thioglycerins Überzugsmassen, die zur Härtung des Leimes nach Imprägnierung der Fasern, Gewebe oder Papiere entweder mit Formaldehyd behandelt oder zur Bildung eines festen Umwandlungsproduktes nachträglich erhitzt werden.

Zur Herstellung von Polyglycerinen erhitzt man 1 kg Glycerin unter Rückfluß mit Zusatz von 5 g Ätznatron bei gleichzeitiger Konzentration etwa 30 Minuten auf 275—280°, bis etwa 70—80% des Glycerins 30 Tl. Polyglycerin enthalten. Das Präparat findet Verwendung zur Herstellung schwer gefrierbarer Sprengstoffe, plastischer oder Appreturmassen. **(D. R. P. 198 768.)**

Kerzenfabrikation.

360. Literatur, Geschichte, Kerzenmaterial.

Deutschl. Stearin (Palmitin) 1/2 1914 E.: 3714; A.: 5401 dz.
Deutschl. Kerzen (Fackeln) 1/2 1914 E.: 840; A.: 4613 dz.

Lach, B., Die Stearinfabrikation. Halle a. S. — Engelhardt, A., Handbuch der praktischen Kerzenfabrikation. Sammlung Göschen. — Derselbe, Die Fette und Öle und die Seifen- und Kerzenfabrikation. Göschen.

Über die Kerzenfabrikation in ihrer historischen Entwicklung schreibt **Delte in Zeitschr. f. Öl- u. Fettind. 1922, 265 ff.**

Über die Verwendung der Fette als Beleuchtungsmittel siehe das kurze Referat über eine Arbeit von **Wohlsuze in Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1502.**

Vgl.: Die Chemie im Dienste der Stearin- und Kerzenfabrikation. **G. Seifert, Seifens.-Ztg. 42, 454, 473, 495, 512, 530 u. 554.**

Eine anschauliche Schilderung der Kerzenfabrikation mit geschichtlichen Angaben über die Entwicklung dieser Industrie bringt **L. Weinstein in Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 381.**

Über Stearin- und Kerzenfabrikation siehe die Arbeit von **R. Ockel in Seifens.-Ztg. 42, 762** u. **782.**

Eine Beschreibung der modernen Kerzenfabrikation bringt **B. Lach in Seife 5, 218.**

Über Kerzenmaterialien wie Talg, Wachsarten, Chinatalg, Walrat, Montanwachs, Ceresin, Paraffin, Stearin und Oxystearinsäure, die Härtungs- und Trübungsmittel für Paraffin und die Versuche, Spiritus und flüssige Mineralöle in feste Form überzuführen, siehe **M. Bottler, Kunststoffe 1918, 7 u. 18.**

Das Vorbild der Kerze scheint der Kienspan gewesen zu sein, der zum Teil heute noch in den Bauernstuben Finnlands, Kurlands und des Schwarzwalds gebrannt wird. Kerzenartige

Beleuchtungsmittel die aus wachsgetränkten Flachsschnüren, Binsen, Papiergras hergestellt waren, beschreiben die römischen Geschichtsschreiber Livius (30 v. Chr.) und Plinius. Beim heiligen Lampenfest zu Saïs, dem Totenfest des Osiris, sollen Kerzen ohne Zahl gebrannt haben. Zu Zeiten des Kaisers Caligula (37—41 n. Chr.) wurden bei nächtlichen Spielen ganze Städte illuminiert und Apulejus (120 n. Chr.) unterscheidet schon Talgkerzen von Wachskerzen. Nach Berichten des Bischofs Eusebius ließ Constantin der Große (323—337 n. Chr.) am Christfestabend seine Hauptstadt mit unzähligen Lichtern und Lampen beleuchten. Eine von Alfred dem Großen von England (871—901) eingeführte Verwendung der Kerzen als Zeitmesser durch genaue Regelung ihrer Brenndauer verdient Erwähnung. Die Kostbarkeit des Bienenwachses, das bis ins 15. Jahrhundert das einzige Kerzenmaterial war, stand seiner allgemeinen Verwendung entgegen; nur zu kirchlichen Zwecken und an Fürstenhöfen fand es reichlicheren Absatz. Die Herstellung der Wachskerzen besorgte eine eigene Zunft der Lebzelter. Die im Preise billigen Talgkerzen kamen erst im 15. Jahrhundert in Gebrauch. Sie wurden gezogen oder getunkt, erst später goß man sie in Blech- oder Glasformen. Diese Herstellungsart lag bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts in den Händen des Kleingewerbes. Die primitiven Talgkerzen hatten Zusätze von Fichtenharz, wodurch sie billiger wurden, aber rußender brannten. Auf der Pariser Weltausstellung 1839 traten die ausgestellten Paraffinkerzen mit den Talgkerzen in Wettbewerb, seit das im Nebenbetrieb der Brennkohlenverwertung gewonnene Paraffin genügend rein raffiniert wurde. Das vorzeitige Erweichen und Umfallen der Kerze infolge nicht genügend harten Materials brachte sie jedoch bald in Mißkredit. Aus Stearin und Paraffin wurden dann später Kompositionskerzen ohne vorgenannten Nachteil hergestellt; die heutigen Kerzen bestehen aus Stearin allein oder im Gemenge mit Paraffin und Ceresin. In Galizien, in der Moldau und am Schwarzen Meer waren seit langer Zeit Kerzen aus Erdwachs (Ceresin) im Gebrauch; industriell wird Ceresin erst seit 1868 gewonnen und verwertet.

Weitere Kerzenmaterialien: Gehärtete Ölsäure, Ceresin, Naphthensäuren (**D. R. P. 179 564**), Hartspiritus usw., ihre Gewinnung und Reinigung sind in den betreffenden Kapiteln beschrieben.

Über die früher verwendeten Naphthalichte, die aus Ammoniakseife, Stearinsäure und Erdöl bestanden und die neben vielen Vorteilen den Nachteil hatten, ziemlich schnell das Erdöl durch Verdunstung zu verlieren, siehe **Rudnitzky** in **Dingl. Journ. 276, 563.**

Fußend auf den grundlegenden Arbeiten **Chevreuls** wagte 1825 **Cambaières** die Gründung der ersten Stearinkerzenfabrik, die nach fruchtlosen Versuchen einige Monate später einging. Mehr Glück hatten **Motard** und **de Milly,** die 1831 Kerzen aus Stearinsäure herstellten. Aus diesen Anfängen entwickelte sich unter Verbesserung der maschinellen Einrichtungen, der mechanischen Bearbeitung der Kerzen, Vervollkommnung der Dichte (**Cambaiéres**) analog der Seifenindustrie der Großbetrieb der modernen Kerzenindustrie.

361. Gehärtete Paraffinkerzen, Trübungszusätze.

Als Kerzenmaterial dienen, wie erwähnt, Bienenwachs und Pflanzenwachsarten, zahlreiche tierische Fette (Talg, Walrat) und vor allem Stearin, das für die Kerzenfabrikation wichtigste Fettspaltungsprodukt, neben Paraffin, das billiger ist als Stearin und seine Leuchtkraft übertrifft. Da die aus Paraffin hergestellten Kerzen transparent sind und häufig geringe Stabilität besitzen, wird dieser Mineralkohlenwasserstoff nicht allein, sondern zur Herstellung der Kompositionskerzen mit Stearin zusammen verarbeitet. Man erhält so durch Zusatz von Härtungs- bzw. Trübungsmitteln Kerzen, die zum Teil besser leuchten und in der Wärme haltbarer sind als reine Stearinkerzen bzw. Produkte, die dem Käufer eine stearinreiche Kerze vortäuschen sollen. Das wichtigste Paraffinhärtungsmittel ist Stearin, das man dem zu verarbeitenden Paraffin in der Menge von 5—15% zusetzt.

Je nach dem Schmelzpunkt von 53—56° um je 1 steigend unterscheidet man fünf verschiedene Kerzenarten, und zwar die Paraffin- oder Adlerkerzen mit dem niedrigsten, weiter Brillant-, Kronen- oder Salon- und Baumkerzen bzw. Kompositionskerzen mit dem höchsten Schmelzpunkt. Letztere stellen schon ein Gemisch von 33% Stearin und 66% Paraffin dar und sind ein Konkurrenzprodukt für Tertiastearinkerzen.

Nach **J. Colemann, Ber. d. d. chem. Ges. 1871, 812** soll man Paraffinkerzen zur Erhöhung ihrer Beständigkeit gegen Sonnenwärme 0,5—5% Kautschuk zusetzen.

Nach **D. R. P. 48 802** wird das aus Harz bzw. aus dem Harzöl gewonnene Reten als Paraffinhärtungsmittel verwendet.

Nach **D. R. P. 174 471** dienen als Härtungsmittel für 75—85% Paraffin 25—15% Oxystearinsäure, die man jedoch zur Vermeidung schichtenweiser Ablagerung der Kerzenmaterialien vorher löst. Als Lösungsmittel eignet sich Stearinsäure, die man durch Cerotin- oder Palmitinsäure oder auch durch rohen Talg in 4 bzw. 10% der Gesamtmasse ersetzen kann. Im allgemeinen genügen zur Herstellung homogener, gleichmäßig gehärteter Kerzen auf 3 Tl. Oxystearinsäure 1—$1^1/_2$ Tl. Lösungsmittel.

In **D. R. P. 186 917** wird vorgeschlagen, dem bei 40—41° schmelzenden Paraffin (Stearin) zur Heraufsetzung des Schmelzpunktes auf 68° 10% Stearinsäureanilid zuzusetzen. Ein Zusatz von 30% Stearinsäure-m-phenylendiamid erhöht den Schmelzpunkt auf 104°, während eine Komposition aus 80% Paraffin und 20% ölsaurem Benzidin bei 180° schmilzt. In ähnlicher Weise erhöht auch der Zusatz von 5—10% Montanwachs den Schmelzpunkt des Paraffins erheblich, doch rußen die so gewonnenen Kerzen während des Brennens stark.

Zur Herstellung fester Kerzenmaterialien verwendet man die Ammoniakverbindungen der höheren Fettsäuren, die zwar beim Trocknen und Lagern zunächst Ammoniak abspalten, schließlich jedoch, ohne daß völliger Zerfall eintritt, feste Verbindungen bilden, die nur weniger Ammoniak enthalten als dem neutralen Salz entspricht. Da sie höher schmelzen als die betreffende Säure, kann man sie direkt oder auch in Mischung mit anderen Substanzen verarbeiten. **(D. R. P. 204 708.)**

Die transparenten Kompositionskerzen bestanden aus Mischungen von 1 Tl. weißem Wachs, 20 Tl. Walrat, 1 Tl. Stearin; 3 Tl. Wachs und 2 Tl. Stearin usw. **(Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1851, 351.)**

Oder man verarbeitet z. B. 70% Paraffin und je 15% Stearin und Paraffinöl oder dieselben Stoffe im Verhältnis 90 : 5 : 5 und hebt mit diesen Zusätzen die Transparenz der Kerzen auf, ohne die Masse zu weich zu machen. **(D. R. P. 157 402.)**

Als Trübungsmittel dient ferner nach **D. R. P. 165 303** 2% 2-Naphthol, das man in die 80—90° warme Paraffinmasse einrührt. Das milchweiße, nicht graue Produkt wird dann beliebig gefärbt.

Nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1913, 481** ist der 2-Naphthylester der Benzoesäure wohl geeignet stark transparentes Kerzenmaterial undurchsichtig zu machen, doch steht der Verwendung dieses auch in der Heilkunde gebrauchten Präparates noch der hohe Preis im Wege.

Vor allem aber läßt sich die Transparenz der Paraffinkerzen durch Alkoholzusatz beseitigen. Über die Methoden zur Herstellung undurchsichtiger sog. Alkoholkerzen siehe die Abhandlung von **Graefe** in **Seifens.-Ztg. 1908, 47.** Vgl. auch **F. P. 431 490:** Anwendung von 1—6% 90—95proz. Äthyl- oder Methylalkohol, um Kerzen, die über 98% Paraffin enthalten, undurchsichtig zu machen.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 1432** werden alkoholhaltige Kompositionskerzen erhalten, wenn man in 100 kg einer auf 70—75° abgekühlten Schmelze von 90—95% Paraffin und 5—10% Stearin, 4—5 kg Alkohol einträgt. Das Paraffin verliert wohl seine Transparenz, sie kehrt jedoch in dem Maße wieder als der Alkohol sich verflüchtigt und die Kerzen zeigen dann ein unschönes Aussehen. Dies gilt auch für die Zusatzmittel von Art der Ketone, des Butylalkohols, des 2-Naphthols oder der schweren Paraffinöle.

362. Spezialkerzen, besondere Vorkehrungen.

Nach **D. R. P. 102 238** soll man den zur Kerzenfabrikation bestimmten Fetten etwa 5—15% einer 10proz. alkoholischen Campherlösung zusetzen, um das Leuchtvermögen der Kerze zu erhöhen und zugleich die Fettmasse zu härten.

Zur Herstellung schwach leuchtender Kerzen, die zu Heizzwecken dienen sollen, verwendet man nach **D. R. P. 234 840** in erster Linie aliphatische Oxaminsäure- und Carbaminsäureester vom Schmelzpunkt 50—130° und Siedepunkt 200—300° und setzt der Kerzenmasse sauerstoffreiche, feste Substanzen zu, die ohne Rückstand und ohne Ruß verbrennen, z. B. Ammoniumnitrat oder Nitrokörper.

Zur Herstellung einer billigen, leicht transportablen Heizkerze, die nicht fließt und auch bei starkem Winde im Freien nicht verlöscht, bettet man in ein breites kurzes Formstück aus Wachs oder einem anderen Kerzenmaterial saugfähige Holzspäne oder Holzwolle ein, sorgt durch Anbringung lotrechter Luftzufuhrkanäle für die Entleuchtung der Flamme und umhüllt den Heizkörper schließlich mit Papier. **(D. R. P. 298 130.)**

Zur Herstellung farbig brennender Kerzen werden Stoffe, die mit schwach leuchtender Flamme brennen (Ester und Amide der ein- und mehrbasischen niederen aliphatischen Carbonsäuren oder die entsprechenden Oxysäuren) mit Verbindungen gemischt, die sich in der Hitze der Flamme leicht zersetzen und sie färben (Ammoniumnitrat, Nitrokörper, Nitrate, Nitrite, Metallsalze). Zweckmäßig werden nicht nur die Dochte imprägniert, sondern man schaltet in die Kerze parallel zum Dochte ein feines, z. B. mit Lithiumchlorid gefülltes Glasröhrchen aus alkalifreiem Glase ein. Man gießt z. B. Kerzen aus einem Gemenge von 12 Tl. Oxaminsäureäthylester, 5 Tl. Carbaminsäureäthylester und 3 Tl. Ammoniumnitrat und imprägniert die Dochte für rote Flammfärbung mit Lithium-, Strontium- oder Calciumsalz, für Grün mit Barium- oder Thalliumsalzen usw. Das übliche Kerzenmaterial kann nicht verwendet werden, da es eine leuchtende Flamme gibt, die jene der Zusatzstoffe verdecken würde. **(D. R. P. 216 338.)**

Eine als Christbaumschmuck oder zu Illuminationszwecken verwendbare Kerze wird hergestellt durch Einlagern von Leucht- oder Feuerwerksätzen in Körnerform in die Kerzenmasse, so daß in dem Maße als die Kerze abbrennt in Zwischenräumen Blitzlicht- u. dgl. -effekte erzeugt werden. **(D. R. P. 198 065.)**

Zur Herstellung wohlriechender Kerzen imprägniert man die Dochte nach **Seifens.-Ztg. 1905, 517** mit hitzebeständigen Riechstoffen.

Kerzen, die unter Entwicklung von freiem Brom oder Chlor verbrennen, sog. Desinfektionskerzen, erhält man nach **A. Weinberg, Russ. P. 95 v. 25. März 1897,** durch Beimengen von Pentachlor- bzw. Pentabromphenol zum Kerzenmaterial. Auch eine Beimischung von Chlorjod **Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 743)** wurde zu demselben Zweck empfohlen. [559.]

Ein Verfahren zum Gießen von Kerzen ist durch Verwendung von Porzellanformen gekennzeichnet, deren glatte innere Fläche die leichte Ablösung der fertigen Kerze ermöglicht

und überdies das Polieren der Ware unnötig macht, da sie auch bei nicht zu kaltem Kühlwasser eine völlig glatte Oberfläche zeigt. (**D. R. P. 195 702.**)

Über die Herstellung einer nicht tropfenden Kerze durch Anbringung übereinanderliegender, schräg nach unten verlaufender, nach außen verschlossener Kanäle siehe **D. R. P. 285 588.**

Um zu verhindern, daß Weihnachtsbaumkerzen durch den Halter verhindert werden, gerade zu stehen, versieht man sie am unteren Ende mit einer kugelgelenkartigen Rundung, sodaß man sie jederzeit unabhängig von der Stellung des Halters gerade zu stellen vermag. (**D. R. P. 218 786.**)

Die Herstellung von Schutzkerzen mit unterbrochener Brennfähigkeit, deren Dochte man vor dem Guß mit Brenn-Hindernisstellen, z. B. angepreßten Metallhülsen, versieht, ist in **D. R. P. 64 854** beschrieben.

Die Herstellung einer Kerze mit mehreren Dochten beschreiben **Rottkamp** und **Fassbender** in **Seifens.-Ztg. 1903, 953.**

363. Färben und Oberflächenverzierung.

Nach **R. Böttger, Dingl. Journ. 205, 491** kann man Kerzen durch Digestion des geschmolzenen Paraffins mit zerstoßenen Anacardiumnüssen **[190]** dauerhaft und intensiv schwarz färben. Es genügt nach **D. Ind.-Ztg. 1866, 498** das zu der Kerzenherstellung bestimmte Paraffin mit einigen Anacardiumschalen einfach aufzukochen, um zu der dunkelbraunen, nach dem Abkühlen tiefschwarzen Färbung des Paraffins bzw. der fertigen Kerzen zu gelangen.

Über das Schwarzfärben von Kerzenmaterial (Paraffin, Ceresin, Vaselin, Walrat, Stearin, Wachs) durch Erhitzen mit 20—25% seines Gewichtes fein zerschnittener, orientalischer Anacardien auf 100—220° siehe ferner **Chem.-Ztg. 1884, 468.** Das färbende Prinzip der Anacardiumarten ist ein Öl, das sich in der dunkelbraunen Mittelschicht des harten Fruchtgehäuses befindet und außer zu vorgenanntem Zweck auch zur Herstellung unverlöschbarer Tinte **[190]** und als Schutzmittel gegen weiße Ameisen dient.

Mineralfarben setzen die Brennbarkeit der Kerzen herunter. Man färbt daher ausschließlich mit den Teerfarbstoffen gefärbt, die nach **[378]** auch zum Färben von Ölen, Fetten, Harzen usw. dienen. Vgl. **Seifens.-Ztg. 1891, 710.**

Ein Verfahren zur Herstellung von plastisch in mehreren Farben verzierten Kerzen ist in **D. R. P. 69 005** beschrieben.

Die Herstellung einer Kerze mit farbigem Kern zur Kennzeichnung der Herkunft oder des Besitztums der Kerze ist in **D. R. P. 157 209** beschrieben.

Zum Lackieren von Luxuskerzen verwendet man entweder einen entsprechend gefärbten Zaponlack z. B. aus 1 Tl. Celluloidabfall, je 5 Tl. Amylacetat und Aceton und dem entsprechenden Farbstoff oder man arbeitet die Kerzen in weißer Masse, taucht sie dann in stark gefärbtes Wachs, und überzieht sie nach dem Trocknen mit einem Lack. (**Seifens.-Ztg. 1912, 199.**)

Zur Verzierung von Wachs- oder Paraffinkerzen mit Bildern verwendet man ein mit einer Gummischicht überzogenes, sehr schwammiges, wenig geleimtes Papier, das mittels verschiedener Steine mit farbigen Lithographien in fetter Farbe bedruckt und an den Bildstellen mit unechten Goldplättchen bedeckt wird, um das spätere Verwischen der Farben bei der Übertragung zu verhindern und gleichzeitig einen passenden Grund zu geben, durch den die Farben gehoben werden. Die dann einzeln ausgeschnittenen Zeichnungen bestreicht man auf der Goldfläche mit einer starken Dammarlacklösung, drückt sie mit dieser Seite auf die Paraffinlichte auf und läßt sie trocknen. Mit einem feuchten Tuche läßt sich dann das Papier leicht entfernen, oder man taucht die Kerzen unmittelbar in Wasser, in dem sich dann das Papier von selbst ablöst, so daß die farbigen Zeichnungen hervortreten. (**D. ill. Gewerbeztg. 1878, Nr. 42.**)

Zum Bekleben von Stearinkerzen mit aus Papier geschnittenen Verzierungen bedient man sich als Klebstoff eines klargekochten Stärkekleisters oder besser noch einer alkoholischen Kopallösung. (**Elsners Chem. Techn. Mitt. 68, 184.**)

Nach **D. R. P. 88 765** werden die rohen Kerzen, um die nachträglich mittels Abziehbilder aufgebrachten Verzierungen vor der Einwirkung der in den Kerzen enthaltenen Säuren zu schützen, in ein Bad gebracht, das aus je 1 Tl. Walrat und Bienenwachs, 2 Tl. weißem Carnaubawachs und 4 Tl. Hartparaffin besteht. Dieser Überzug, der warm aufgetragen wird, ist an und für sich säurefrei, verhindert den Austritt der Säure und gibt der Kerze zugleich ein porzellanartiges Aussehen. Die fertig dekorierten Kerzen werden dann abgewaschen und poliert.

Die Wachsverzierungen für Kirchenkerzen werden als Wachsblätter, bestehend aus 70% Paraffin vom Schmelzpunkt 38—40°, 25% Wachs und 5% venezianischem Terpentin in Messingformen erzeugt und dann auf die Kerzen aufgedrückt. Die fertigen verzierten Kerzen werden zum Schutze und um den Staub leichter beseitigen zu können, in Spirituslack getaucht. (**Seifens.-Ztg. 1920, 676 ff.**)

Über die Herstellung von Wachs- und Luxuskerzen siehe die Arbeiten in **Seifens.-Ztg. 1903, Nr. 47; 1904, Nr. 21; 1905, Nr. 8 und 26; 1906, Nr. 42; 1907, Nr. 13 und 14; 1908, Nr. 47; 1911, Nr. 2 und 4.**

364. Dochte, Dochtpräparation. — Anhang: Brennöl.

Dochte sind besonders präparierte, meist baumwollene feste Gewebe von großer Saugfähigkeit, die dazu dienen Öl oder geschmolzenes Fett aufzusaugen, das dann nach dem Anzünden der Dochte verdampft und verbrennt.

Über Dochtpräparierung siehe Seifens.-Ztg. 1894, 1. Durch Reihenversuche wurde festgestellt, daß ein gutes Brennen der Kerze abhängig ist von dem Verhältnis der angewandten Mengen der Imprägnierungsmittel, und zwar von Borsäure, phosphorsaurem Ammon und schwefelsaurem Ammon zu Schwefelsäure bzw. Salpetersäure. Am geeignetsten als Dochtbeize für Stearinkerzen ist ein Mengenverhältnis von 3 Tl. Borsäure, 2 Tl. phosphorsaurem, 2 Tl. schwefelsaurem Ammon und 2 Tl. Schwefelsäure; für Paraffinkerzen ein Verhältnis von 3 Tl. Borsäure, 3 Tl. phosphorsaurem Ammon und 3 Tl. Salpetersäure, dabei ist vorausgesetzt, daß die Paraffinkerzen 10% Stearin enthalten.

Um Dochte widerstandsfähiger zu machen, setzt man der mineralischen Grundimprägnierungsmasse nach D. R. P. 78 940 Zinkoxyd, Bleioxyd und evtl. auch Schwefel zu; diese Stoffe verflüchtigen sich in der Hitze zum Teil, zum Teil wirken sie verglasend auf die Dochtoberfläche.

Die Dochte von Nachtlichten werden zur Erzielung einer klaren, hellen Flamme und zur Vermeidung unangenehmen Geruches beim Auslöschen, nach D. R. P. 50 689 24 Stunden in gekochten Essig gelegt, worauf man sie abermals 24 Stunden mit abgekochtem Salzwasser imprägniert, um sie schließlich in getrocknetem Zustande mit flüssigem Stearin zu tränken.

Dochte werden in der Weise für die leichte Verbrennung und Verglasung hergerichtet daß man nach D. R. P. 151 170 den Dochtkern mit Borsäure und Fettstoff tränkt und ihn sodann derart mit in Borsäure allein getränkten Baumwollfäden schraubenförmig umwickelt, daß die einzelnen Schraubengänge sich nicht berühren.

Nach D. R. P. 158 928 imprägniert man Kerzendochte, um sie schneller entzündlich zu machen, mit einer Lösung von Celluloid in Aceton. Nach Verdunstung des Acetons hinterbleibt innerhalb der Dochtfasern und diese bedeckend ein Celluloidhäutchen, das nicht nur die schnellere Entzündbarkeit des Dochtes bewirkt, sondern auch einen gewissen Schutz gegen Feuchtigkeit und Selbstentzündung verleiht.

Das Rußen der Flamme von Petroleumlampen kommt meist daher, daß der Docht zu stark ist und zu schwer abbrennt. Man hilft sich daher durch Verwendung schwächerer Dochte, die man zur Erhöhung ihrer Brennbarkeit nach Techn. Rundsch. 1910, 21 mit der sechsfachen Menge einer Lösung tränkt, die etwa 0,4 Tl. Schwefelsäure und ebensoviel phosphorsaures Ammonium in 100 Tl. Wasser enthält.

Über Herstellung eines Kerzendochtes, der sich gleichmäßig krümmt und in dem Maße als die Kerze abbrennt sich verkürzt, aus organischen Fasern und Glas- oder Metallfäden siehe D. R. P. 244 358. Vgl. D. R. P. 108 341.

Die Herstellung von Dochten aus Papier ist in D. R. P. 195 822, jene aus Kunstseideabfall in D. R. P. 156 063 beschrieben.

Gut brennende Dochte erhält man durch Drehen von Rohviscosefäden in einem Fällbade aus 10proz. Schwefelsäure, die während des Vorganges zeitweise erneuert werden muß. (E. P. 5170/1918.)

Auch ein mit dünner Leimlösung imprägnierter entfetteter Filz soll sich zur Herstellung von Dochten eignen. (N. Aarkrog, D. Ind.-Ztg. 1879, 411.)

Als Docht läßt sich auch Holzkohle verwenden deren Hyproskopicität und Saugkraft man dadurch erhöht, daß man sie bei Luftzutritt auf 120—130° erwärmt (D. R. P. 323 095)

Über Herstellung von Asbest- und Tondochten siehe D. R. P. 2554.

Zur Herstellung von Dochten trocknet man die in eine Form gestampfte Mischung von Schlackenwolle und verdünnter Wasserglaslösung. (Schröder, D. Ind.-Ztg. 1879, 163.)

Zur Herstellung unverbrennbarer Lampendochte glüht man nach D. R. P. 45 984 einen geformten Teig aus gemahlenem Koks, Braunstein und Kohlenteer. Vgl. D. R. P. 18 924.

Zur Herstellung unverbrennlicher Dochte mahlt man Asbestmehl, Holzmehl und essigsaure Tonerde nach D. R. P. 78 150 zu einem formbaren Brei, den man in Dochtform bringt und glüht. Vor dem nochmaligen Glühen imprägniert man diese Dochte mit einer Lösung von Wasserglas.

Schwerverbrennliche Dochte erhält man nach D. R. P. 148 177 und 151 298, wenn man das Dochtmaterial zuerst mit Wasserglas und nachträglich mit Ammoniumnitrat tränkt.

Unverbrennliche Dochte stellt man nach D. R. P. 158 448 aus einer Mischung von Kieselgur und Kaolin her, die man durch Chlormagnesiumlauge bindet.

Das in Rußland einen bedeutenden Handelsartikel bildende Brennöl für ewige Lampen und sonstige rituelle Zwecke wird aus Vaselinöl und Ricinusöl, die sich für sich nicht mischen lassen, unter Zusatz von Cocosöl hergestellt, wobei folgende Mischungsverhältnisse erreicht werden können:

Vaselinöl	93	87	82	77	75	73	71	69	67	65
Cocosöl	6	11	15	19	20	21	22	23	24	25
Ricinusöl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Verringert man die Vaselinölmenge weiter, so nimmt die Mischbarkeit mit Ricinusöl schnell zu, so daß Gemische aus 25% Vaselinöl und 25% Ricinusöl leicht herstellbar sind. Das Gemenge der gereinigten Komponenten wird dann filtriert, mit Chlorophyll grün, mit Palmöl gelb gefärbt und mit Butteräther oder Ananasessenz parfümiert. **(Seifens.-Ztg. 1907, 512, 549 u. 569.)**

Andere „Ewiglicht"-Ölgemische, die von der russischen orthodoxen Kirche in großen Mengen verbraucht werden (1910 in 56 Fabriken über 2 Mill. Pud), bestehen z. B. aus 61,4% Mineral-(Vaselin-)öl, gewonnen aus der Solarerdölfraktion, und 38,6% Pflanzenöl (Cocos-, Ricinus-, Rüb-, Cotton- oder Palmöl). In **Seifens.-Ztg. 41, 238, 267, 294, 356** bespricht **G. S. Petrow** die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Öle, die Fabrikation des Brennöles, die chemische Kontrolle der nötigen Materialien und die verschiedenen Lampenkonstruktionen mit stehenden und schwimmenden Brennern.

Durch Zusatz von Naphthalin erhält man Brennöle von höherer Leuchtkraft, die allerdings nicht rußfrei brennen. **(E. P. 9162/1885.)**

Nach **Techn. Rundsch. 1912, 418** besteht ein vielverwendetes Ersatzgemisch für Rüböl aus 60 Tl. Vaselinöl, 32 Tl. Cocosöl und 8 Tl. Ricinusöl, doch ist ein vollwertiger Ersatz des Rüböles, besonders hinsichtlich seiner Brennfähigkeit, bisher nicht gefunden.

Heiz- und Leuchtmittel, die ohne Rußentwicklung mit leuchtender Flamme brennen, erhält man durch Vermischen einer Lösung von 25 g Stearinnatronseife in 500 g Cyclohexanon mit einer Schmelze von 100 Tl. Ceresin und 400 g Paraffin. Das Präparat soll vor allem als Füllmasse für Dosen- und Nachtlichte dienen. **(D. R. P. 327 180.)** Vgl. **[248], [399]** u. **Bd. IV [656].**

Weiterbehandlung der Fette und Öle.

365. Bleichen, Reinigen, Entwässern, Desodorieren allgemein.

Die neuen Bleichmethoden in der Fett-, Öl- und Wachsindustrie bespricht **Nadall** in **Seifens.-Ztg. 1921, 759.**

Das Bleichen der Öle und Fette erfolgt entweder auf chemischem Wege durch Veränderung oder physikalisch durch Entfernung der Farbstoffe. Das letztere Verfahren ist wohl das zweckentsprechendste, da jede chemische Einwirkung unter Umständen auch das Öl zu verändern vermag und da die chemisch veränderten Farbstoffe nachträglich, z. B. beim Lagern der Produkte weitere, das Material ungünstig beeinflussende Umwandlungen erfahren können.

Über die Eigenfarbe natürlicher Fette und Öle, die je nach der Herkunft und der Gewinnungsweise bei ein- und derselben Rohstoffsorte sehr wechselnd sein kann und über den Sinn der Ölbleichung, die diese Farbstoffe mittels oxydativer oder reduktiver Mittel zerstört, berichtet **G. Bouchard** in **Mat. grasses 5, 2598, 2685 u. 2779.**

Die natürlichen Farbstoffe der Fette bilden sich aus diesen bzw. den Fettsäuren und ähneln ihnen oder den Oxyfettsäuren, mit denen sie die Eigenschaften gleicher Verseifbarkeit, Abscheidung der Seifen mit Mineralsäuren und der Lösefähigkeit in den gleichen Lösungsmitteln teilen. Doch unterscheiden sie sich von den Fettsäuren durch ihren höheren Siedepunkt und ihre schwierigere Aussalzbarkeit aus glycerinhaltigem, basischem Salzwasser. Dunkle Fettsäuren geben demnach bei der Destillation ein helles Destillat und der gelbe Farbstoff des Palmöles wird unter Einwirkung der Luft schon in mäßiger Erhitzung zerstört. Erhitzt man jedoch weiter, so entstehen abermals Farbstoffe, die jenen gleichen und das Fett, namentlich bei gleichzeitigem Durchblasen von Luft, zuerst gelb und dann immer dunkler braun färben. **(H. Dubovitz, Seifenfabr. 34, 747.**

Pohl hat z. B. die Beobachtung gemacht, daß Palmöl unter Vermeidung der Überhitzung, rasch auf 240° erhitzt und etwa 10 Minuten bei dieser Temperatur erhalten, vollständig gebleicht und von den veilchenartig riechenden Stoffen befreit wird, die es für die Seifenerzeugung unverwendbar machen. Man arbeitet in einem eisernen Kessel, der nur zu zwei Drittel seines Rauminhalts mit dem Öl anzufüllen ist und Deckel und Abzugsrohr trägt. **(Journ. f. prakt. Chem. 68, 240.)** Vgl. **Seifens.-Ztg. 1912, 78.**

Eine Vorrichtung zum Entfärben, Bleichen und Eindicken von Öl im Luftstrom ist in **D. R. P. 209 851** beschrieben.

Die Wahl des Bleichmittels richtet sich natürlich in erster Linie nach der Art des Fettes. So bleicht man z. B. Naturknochenfett mit Bleicherden oder mit Bichromat und Salz- oder Schwefelsäure (Chromsäure), Benzinknochenfett muß vor dem Bleichen mit überhitztem Dampf und Aluminiumsulfat oder Schwefelsäure vorbehandelt werden, worauf man zuerst mit Bleicherde und dann mit Kaliumbichromat, Permanganat, Chlorkalk oder Bariumsuperoxyd bleicht. Kadaver- und Leimfette werden in derselben Weise behandelt, während bei Sulfuröl meist die Behandlung mit Bleicherde und eine Nachbleichung mit hydroschwefliger Säure genügt; dunkle Lederfette sind vor der Bleichung mit Natronlauge zu behandeln. Auch Maisöl muß vor der eigentlichen Bleiche eine Vorbehandlung mit Aluminiumsulfat erfahren. **(C. H. Keutgen, Seifenfabr. 35, 898 u. 906.)**

Bei der Bleichung von Ölen und Fetten spielt die Bleichzeit keine Rolle, unter 100° C ist der Einfluß der Luft auf die Bleichwirkung unschädlich, Wassergehalt des Öles oder Bleichmittels

verbessert die Bleichwirkung und erleichtert die Filtration. Gemische von Bleichmitteln wirken unter Umständen günstiger als die einzelnen Komponenten. (Seifens.-Ztg. 1922, 840.)

Über das Bleichen vegetabilischer Öle siehe auch Seifens.-Ztg. 1912, 614.

Die Dunklerfärbung der von der Autoklavenverseifung stammenden Fettsäuren beruht auf der Verunreinigung durch zersetzte Haut- und Eiweißteile. Weiße Fettsäuren erhält man demnach nur durch Reinigung und Bleichung der Fette vor der Zersetzung, z. B. mittels direkten Dampfes, durch Einrühren einer klaren Chlorkalklösung, durch Zugabe einer Wasserstoffsuperoxydlösung mit etwas Schwefelsäure, durch Behandlung mit Bleicherde, wodurch vor allem die Eisensalze entfernt werden, und schließlich durch Reinigung mit Hefe. (A. Zimmermann bzw. C. Stiepel, Seifenfabr. 1904, 1195 bzw. 1905, 526.) Zuweilen erfolgt die Raffination durch bloßes Dämpfen, oder durch Luftbehandlung unter gleichzeitigem Erhitzen oder chemisch mit Alkalien, Säuren oder, wenn Schleim- und Eiweißstoffe entfernt werden sollen, auch durch Alaun, Tonerdesulfat oder Gerbstoffe. In vielen Fällen wendet man auch die Adsorptionsbleiche (Fullererde, Tonsil) oder die Oxydationsbleiche (Bichromat und Säure, Chlor, Superoxyde, Lucidol) oder schließlich die Reduktionsbleiche mit hydroschwefliger Säure an. (Seifens.-Ztg. 42, 871.)

Ein Reinigungsverfahren animalischer und vegetabilischer Fette und Öle beruht auf dem z. B. schon in der Zuckerindustrie angewendeten Prinzip der systematischen Erschöpfung in der Weise, daß man Wasserdampf in eine schon fast reines Öl enthaltende Abteilung einströmen läßt und ihn fortschreitend immer weniger reinen Ölen anderer Abteilungen zuführt. (D. R. P. 127 492.)

Eine Vorrichtung zum Reinigen von Öl auf Grund der Verringerung des spez. Gewichtes des Öles beim Erhitzen ist in D. R. P. 279 072 beschrieben. — Vgl. auch D. R. P. 268 060: Ölreiniger mit Glaskörpern als Filtermaterial.

Das Raffinieren von Fetten, Ölen und Wachsen ist in einem kurzen Artikel anschaulich geschildert in Farbe und Lack 1912, 437.

Das Trübwerden von Ölen beruht auf deren Gehalt an Wasser, Triglyceriden oder Schleimstoffen. Das Wasser wird durch wasseraufnehmende Salze entfernt, die Triglyceride können durch Filtration oder Entstearinierung, die Schleimstoffe durch Abkühlen auf 4° und Filtration beseitigt werden. (Seifens.-Ztg. 1908, 533 u. 558.)

Ein Verfahren zum Entwässern von Fetten, Ölen, Kohlenwasserstoffen und ähnlichen Flüssigkeiten oder auch fester Gegenstände, z. B. Drahtspulen, Wicklungen, Transformatoren ist dadurch gekennzeichnet, daß das Öl im zweiten Falle nach Umspülung der festen Gegenstände ein mittels Dampf geheiztes Schlangenrohr im Kreislauf durchfließt, wobei die Temperatur der zu entwässernden Flüssigkeiten konstant erhalten wird. (D. R. P. 254 025.)

Verfahren und Vorrichtung zum Entwässern von Fetten, Ölen, Kohlenwasserstoffen und ähnlichen Flüssigkeiten sind in D. R. P. 278 555 beschrieben. — Vgl. [294].

Bei der Desodorierung minderwertiger Fette muß zunächst festgestellt werden, ob der Träger des unangenehmen Geruches als Beimengung vorhanden ist, in welchem Falle man durch Raffination leicht eine Geruchsverbesserung erzielen kann, oder ob das Öl oder Fett selbst den unangenehmen Geruch besitzt, denn dann muß man das Material einem komplizierten Prozeß, z. B. der Hydrierung (Tran) [323], [374 ff.] unterwerfen.

In A. P. 1 357 836 wird empfohlen, den Eigengeruch des Cocosöles durch Einblasen eines trockenen inerten Gases in das 105—130° warme Öl zu beseitigen.

P. Pick empfiehlt die Errichtung von Raffinationsanlagen für Cocos- und Palmkernöl, evtl. auch bei genügender Sachkenntnis für Knochenöl und Fischtran, im Anschluß an eine Seifenfabrik, da keine besonderen Einrichtungen erforderlich und die Raffinationsrückstände im eigenen Betrieb vollständig zu Leimseifen oder Waschpulvern verarbeitet werden können. Es entstehen keine Verluste und der Nebenbetrieb deckt durch die Abfälle seine eigenen Spesen. (Seifens.-Ztg. 1909, 369.)

366. Bleichung mit Erden, Kohlen, Cellulosepräparaten.

Siehe auch den Abschnitt „Entfärbungspräparate" [590 ff.].

Das Bleichen von Ölen, Fetten und Harzarten mit Bleicherden beschreibt Steinau in Chem.-Ztg. 1921, 559.

Ein Bleichverfahren für Öle, Fette und Wachse mit chemisch reiner Kieselsäure ist in E. P. 7142/1890 beschrieben.

Zum Entfärben von Vaselinöl eignet sich nach Techn. Rundsch. 1912, 257 besser als die Fullererde das als Nebenprodukt bei der Blutlaugensalzfabrikation nach dem alten Verfahren erhaltene Entfärbungspulver, das neben Kieselsäure, Silicaten und Eisenoxyd etwa 30—40% Tierkohle enthält.

Über Reinigung von Öl, Fett oder Wachs durch halbstündiges Verrühren des auf 90° erwärmten Materials, zuerst mit 1% und nach dem Abziehen der vorgereinigten Masse mit 10% Walkerde siehe D. Ind.-Ztg. 1869, 99. Manche Öle, besonders Leinöl oder Rüböl, müssen vor der Behandlung mit Walkerde einer Vorreinigung mit Schwefelsäure unterworfen werden.

In Seifens.-Ztg. 1912, 1109 beschreibt E. Böhm die Entfärbung bzw. Bleichung der Öle und Fette mit Bleicherden und macht zahlenmäßige Angaben über die Kosten dieses Bleichungsver-

fahrens. Vgl. **Zeitschr. f. Kolloidchem. 1909, 42; Seifens.-Ztg. 1911,** 255 und **D. Wesson, Chem.-Ztg. 1911, 80.**

Die Wirkung der Bleicherden, wie Fullererde und ähnlicher Silicate als Bleichmittel ist im Prinzip eine Ultrafiltration und beruht auf den adsorbierenden Eigenschaften dieses Entfärbungsmittels. Die Anwendung der Bleicherden speziell zum Bleichen der vegetabilischen Öle hat nur den Nachteil, daß das gebleichte Öl einen unangenehmen Geruch und Geschmack zurückbehält, doch lassen sich beide beseitigen, wenn man das Öl in einem Vakuumkessel einige Stunden mit direktem Dampf auf höhere Temperatur erhitzt. Das Bleichen mit Fullererde empfiehlt sich überhaupt nur für Großbetriebe, die zugleich die Anlagen für Wiedergewinnung der Ölrückstände aus der Erde (Extraktion mit Benzin) besitzen.

Zum Bleichen z. B. von Sonnenblumenöl erwärmt man das Rohöl entweder mit 2—10% Fullererde auf 70—120°, rührt kräftig durch und filtriert, oder behandelt das Öl, wenn keine Filteranlage zur Verfügung steht, nach **Farbe und Lack 1912, 40** mit Natriumbichromat und Salzsäure.

Zum Reinigen, insbesondere zur getrennten Gewinnung der sauren und neutralen Bestandteile von Fettstoffen verrührt man diese z. B. 100 Tl. Wollfett oder Olivenöl mit 5 bzw. 7 Tl. Calciumhydroxyd und setzt allmählich 170 bzw. 200 Tl. Magnesiumhydrosilicat zu, bis eine trockene pulverige Masse entsteht. Extrahiert man nun diese bei gewöhnlicher Temperatur mit Benzin, solange sich noch Fett löst, so erhält man aus der Benzin-Fettlösung nach der Entfernung des Lösungsmittels ein von allen färbenden, ranzigen und geruchbildenden Verunreinigungen befreites Fett und einen mineralischen Rückstand, der nach völliger Trocknung so lange weiterverwendet werden kann, bis die Anreicherung an Kalksalzen seine Saugefähigkeit zu weit herabsetzt. Das Material wird dann mit Mineralsäure behandelt und nach Entfernung des Kalkes und der abgeschiedenen Fettsäuren in den Betrieb zurückgeführt. An Stelle des Magnesiumhydrosilicates können auch Holzschliff oder Aluminiummagnesiumhydrosilicat Anwendung finden. **(D. R. P. 194 871.)**

Zum Bleichen von Holzöl erwärmt man es nach **F. Großmann, Farbe und Lack 1912, 103** mit 5—10% Fuller- oder Walkerde (Aluminium-Magnesiumhydrosilicat) etwa 1 Stunde auf 120° und filtriert durch eine heizbare Filterpresse.

Das im **D. R. P. 230 251 [334]** beschriebene Verfahren der Entfärbung von Wachsarten (Filtration durch eine Schicht von aus Aluminiumamalgam hergestelltem, erwärmtem Aluminiumoxyd) läßt sich auch zur Entfärbung von festen und halbfesten Fetten verwenden, die für Speise- und Genußzwecke dienen sollen. **(D. R. P. 230 252.)**

Zur Reinigung des Ricinusöles schüttelt man es mit 2,5% Knochenkohle und 1% Magnesiumoxyd und filtriert. **(Dingl. Journ. 149, 158.)**

Zur Ölreinigung soll sich nach **Norw. P. 31 716** calciniertes Phosphat eignen, das man zuvor mit Basen oder Säuren behandelt hat.

Nach **E. P. 141 028** verrührt man Wal- oder Heringsöl oder geschmolzenen Tran zur Reinigung bei 40—50° mit 5% geglühtem Apatit oder einem anderen Phosphatmineral und zieht das reine Öl von dem Bodensatze ab.

Zur völligen Entfärbung von Oliven- oder Nußöl teigt man sie mit Stärke und Holzkohlenpulver an, trocknet die Masse im Wasserbade und extrahiert sie mit einem organischen Lösungsmittel, z. B. mit Äther. **(Polyt. Zentrb. 1859, 544.)**

Zur Entfärbung mancher Pflanzenöle soll übrigens das bloße Mischen mit trockener Tierkohle (für Sesamöl genügen schon 4%) bzw. die Filtration durch dieses Material hinreichend wirksam sein. **(G. Sartori.)**

Zur Reinigung von Cocosnußöl für Speisezwecke mischt man das Rohmaterial mit 0,1% frischer Entfärbungskohle oder mit 0,5% reiner Kieselgur oder Walkerde, setzt zur Neutralisierung Kalkwasser zu, erhitzt, und zwar 1 Stunde, unter geringem Überdruck auf 105° und läßt zum Absetzen der gebildeten Emulsion im geschlossenen Apparat abkühlen. **(D. R. P. 148 946.)**

Über Zurückgewinnung von Öl aus Knochenkohle oder Walkerde siehe **Ö. P. Anm. A. 1716/1910. — Vgl. [595].**

Zur Wiedergewinnung von Fetten oder Ölen aus Bleicherden oder anderen Entfärbungsmitteln schlägt man die Massen, die die fetten Substanzen enthalten, nach **D. R. P. 106 119** in ein Tuch ein und behandelt in einem Autoklaven mit Dampf bzw. Wasser bei Temperaturen bis zu 180°. Bei dieser Behandlung soll sich das Reinigungsmittel bis auf Bruchteile von Prozenten vom Fett befreien lassen.

Zum Raffinieren pflanzlicher Öle bedient man sich nach **Ch. Baskerville** der präparierten Cellulose, die man in der Menge von 2% des Ölgewichtes zusammen mit zur Abscheidung der gebildeten, leicht emulgierbaren und die Filtration störenden Seifen dienenden, wasseranziehenden Salzen, z. B. calcinierter Soda, verwendet. Der abgepreßte Filterrückstand kann dann zusammen mit der Cellulose, die ein gutes Füllmittel bildet, direkt auf Seife verarbeitet werden. Man verrührt z. B. die rohen Öle mit Holzbrei und ungekalktem Papierbrei, der vorher mit einer 10proz. Natriumhydroxydlösung behandelt wurde, filtriert und gewinnt auf diese Weise ein hellfarbiges Öl, das nur etwa 0,14% Fettsäure enthält. **(A. P. 1 105 744.)** Der Hauptvorteil dieses Reinigungsverfahrens liegt in der Mehrausbeute, die 1—10%, im Durchschnitt wohl 3% an raffiniertem Öl beträgt, so daß sich im Großen bedeutende Ersparnisse erzielen lassen, um so mehr, als die Raffination nur 10—30% der bisherigen Zeit erfordert. **(J. Franklin Inst. 181, 783.)** Vgl. **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 324 u. 505.**

367. Alkalische Fettraffination (Entsäuerung); Emulsionszerstörung.

Der Grad der Entsäuerung ist abhängig von der Konzentration der freien Fettsäuren und deren Komponenten, der Arbeitstemperatur, ferner von den Eigenschaften und Mengen des überhitzten Dampfes und evtl. auch von der Höhe des angewendeten Vakuums. Unter sonst gleichen Bedingungen steigt die aus dem zu entsäuernden und vom Geruch zu befreienden Ölen abgeblasene Fettsäuremenge mit der Temperatur des Öles. (**A. Diedrichs, Zeitschr. z. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 22, 208.**)

Zur Reinigung von Fetten und Ölen soll man das Rohmaterial nach **D. R. P. 50 944** mit mäßig angefeuchteten Stücken von Krystallsoda bei etwa 80° verrühren, wobei die Soda in ihrem Krystallwasser schmilzt und die Verunreinigung aufnimmt. Es bilden sich drei Schichten, von denen die obere aus Öl, die mittlere aus Seife, die untere aus Lauge besteht, ohne daß eine dieser Schichten emulgiert wäre. Das Öl wird abgehoben und in einem indifferenten Gasstrom destilliert.

Um Talg zu raffinieren schmilzt man ihn nach **Rupprecht, Techn. Rundsch. 1909, 42,** in kochendem Wasser, dem man etwas Kochsalz, Alaun oder Soda zusetzt und filtriert. Auch andere Chemikalien, z. B. 24grädige Natronlauge, Schwefelsäure und Braunstein oder mechanische Reinigungsmittel (Knochenkohle) führen zum Ziele, doch ist zu beachten, daß bei keiner dieser Reinigungsmethoden freies Chlor entstehen darf, da dieses den Talg brüchig macht.

Zum Raffinieren von Fetten und Ölen behandelt man 100 kg des zu reinigenden Öles nach **D. R. P. 76 615** während 1/2 Stunde mit einer kalten Lösung von 1 kg Ätznatron in 5 l Wasser, läßt dann absitzen, zieht die überstehende, klare Ölschicht von der die Verunreinigungen enthaltenden Seife ab und filtriert sie. Das Verfahren ist auch für feste Öle jedoch nur dann anwendbar, wenn sie unter 30° schmelzen.

Die Reinigung von Talg durch Verkochen mit verdünnter wässeriger Ätzalkalilösung beschreibt schon **Evrard in Dingl. Journ. 1851, II, 206.**

Oder die zu reinigenden Öle (Brennöle) werden mit so viel Ätzkali oder Ätznatron versetzt, daß nur einige Prozent des Öles verseift werden können; hierdurch werden die das Öl verunreinigenden fremden Beimischungen unlöslich und können durch Filtration getrennt werden. Die verseiften Rückstände dienen zur Anfertigung weicher Seifen. (**Dingl. Journ. 149, 80.**)

Zur Reinigung von Öl, besonders Baumwollsamenöl, setzt man ihm bei 27° etwa 33% konzentrierte Kochsalzlösung zu, fügt dann unter fortwährendem Rühren bei derselben Temperatur Natronlauge bei und wäscht nach Entfernung der wässerigen Lauge das nunmehr gereinigte Öl mit 70° warmem Wasser erschöpfend aus. Bei richtiggeleitetem Prozeß findet keine Verseifung und keine Schleimbildung statt und das Öl ist direkt oder nach üblicher Bleichung marktfertig als Olivenölersatz. (**D. R. P. 82 784.**)

Die Entsäuerung von Fetten und Ölen mit Basen bewirkt man nach **Norw. P. 85 462** zweckmäßig bei Gegenwart von so viel Salz, als nötig ist, um die wässerige Reinigungsflüssigkeit mit Salz zu sättigen.

Zum Reinigen von Ölen behandelt man sie mit so viel einer Lösung von Alkalihydrat in Glycerin, daß die Fettsäuren neutralisiert werden. Dann erhitzt man auf 100°, so daß sich körnige, neutrale Seifen ausscheiden, die zu Boden sinken, worauf man das klare neutrale Öl durch Filtration gewinnen kann. Die Verwendung von Alkalihydrat allein bedingt eine langsame Abscheidung der Seifen in schleimigem Zustande. Das Glycerin setzt man nur in Mengen von 0,1—0,6% vom Gewicht des Öles zu, dabei aber doch mindestens so viel, daß die Seifen 5—10% ihres Gewichtes Glycerin enthalten. Es erteilt den Seifen die Fähigkeit mehr Farbstoffe und Verunreinigungen des Öles aufzunehmen als sonst. (**D. R. P. 108 671.**)

Oder man verrührt die Öle und Fette mit Ätzalkali und stumpft, noch ehe die Bildung von Seife erfolgen kann, den Alkaliüberschuß mit schwacher Säure, Bicarbonat oder Borsäure bis zur Neutralisation ab, so daß auch umgekehrt keine verseifende Spaltung einzutreten vermag (**A. P. 1 147 892.**)

Das Raffinieren von Baumwollsaatöl erfolgt nach **Seifens.-Ztg. 1912, 720** entsprechend der Säurezahl des zu reinigenden Öles mit den berechneten Mengen 10—12grädiger (für frische Öle) oder 15—20grädiger Ätznatronlauge (für stark saure ältere Öle). Man erwärmt so lange bis sich große schwarze Flocken zeigen, läßt dann absitzen und zieht das reine Öl ab. Vgl. **H. Krümel, Chem.-Ztg. 1904, 123.**

Zur Reinigung von Cocusnußöl behandelt man es nach **D. R. P. 143 946** mit Alkalien und alkalischen Erden unter Zusatz von Kohlepulver und erwärmt gelinde bei einem Druck von 1 Atm., um die entstandene Seifenemulsion aufzuheben und so eine vollkommene Trennung der Fettkörper von den Verunreinigungen zu bewirken. Vgl. **D. R. P. 144 180.**

Zur getrennten Gewinnung von reinen Neutralfetten und von Seifen der freien Fettsäuren aus unreinen oder rohen Fetten oder Ölen verrührt man 100 Tl. rohes, z. B. 2,68% freie Fettsäuren enthaltendes, bei 30 Tl. verflüssigtes Cocosfett mit einer Lösung, die in 2 Tl. Wasser, 3 Tl. Zucker und 2 Tl. 50grädige Kalilauge enthält. Die durchscheinende Emulsion wird allmählich unter beginnender Verseifung dicker und man erhält nach etwa 30 Minuten beim Erwärmen auf 65° einerseits klar und blank abgeschiedenes, oben abziehbares Neutralöl und eine, kaum noch freies Alkali und mechanisch gebundenes Neutralfett enthaltende Seife, die durch Verdünnen mit Wasser das Neutralfett abscheidet und dann direkt als Waschmittel verwendet werden kann. (**D. R. P. 254 024.**)

Zur Raffination des Sesamöles dritter Pressung behandelt man das Öl mit kalter 30grädiger Natronlauge, erwärmt dann auf 50°, läßt absetzen, zieht das Öl ab, mischt es mit 0,4% einer 13,14 proz. Salzsäure bei 70—90°, läßt abermals absetzen und bleicht das klare Öl mit Bleicherde. (Chem. Rev. 26, 17.)

Zum Neutralisieren von Ölen, Fettstoffen und Tran verwendet man völlig trockene Ätzalkalien oder calcinierte Soda bei Gegenwart eines wasserfreien Lösemittels, das nur das Neutralfett löst. (Norw. P. 23 653.)

Zur Reinigung von Baumwollsamenöl behandelt man es mit Sodalösung vor, schüttelt es dann mit schwach milchigem Kalkwasser durch, entfernt dieses und erhitzt das Öl zur Entfernung der letzten färbenden Bestandteile und des Beigeschmackes mit Walkerde auf 150—180°. (D. R. P. 49 012.)

Nach D. R. P. 125 983 reinigt man Fette zur Neutralisation der Fettsäuren durch Einführung von Kalkmilch mittels des Dampfstrahlgebläses.

Zur völligen Entsäuerung von Fetten oder Ölen sättigt man sie bei möglichst niedriger Temperatur mit trockenem Ammoniakgas, setzt dann zwecks Abscheidung der gebildeten kolloidal gelösten, wasserfreien Ammoniakseife, auf die Fettsäure bezogen, die halbe bis 1½fache Wassermenge zu und zerlegt die abgeschiedene Ammoniakseife im Vakuum unter 90° in Ammoniak und Fettsäure. Bei Gegenwart von Hirschhornsalz oder carbaminsaurem Ammonium (hergestellt durch Einleiten von Kohlensäure in das Öl vor oder nach der Sättigung mit Ammoniak) kann man die enge Grenze des Feuchtigkeitszusatzes nach oben hin bedeutend erweitern, da diese Salze Wasser aufnehmen, ohne die Ammoniakseife zu zersetzen. (D. R. P. 312 136.)

Auch durch bloßes dreitägiges Stehenlassen des Rüböles mit 0,6% Ammoniak und 0,6% Wasser in geschlossenen Gefäßen soll es gelingen, ein genügend reines Produkt zu erhalten. (D. Ind.-Ztg. 1868, Nr. 14.)

Zur Herstellung neutraler fetter Öle verrührt man das kalte Öl mit Ammoniumcarbonat oder -bicarbonat und erhitzt, so daß das am Boden befindliche kohlensaure Ammoniak sich zersetzt und die Gase, das Öl durchdringend, dieses neutralisieren ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Da sich zugleich Kohlensäure entwickelt, färben sich die Öle beim Erhitzen nicht so dunkel, wie wenn man Ammoniak allein anwendet. (D. R. P. 121 689.)

Ein Verfahren zum Raffinieren und Konservieren von Fetten und Ölen in besonderer Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Stoffe zuerst mit getrockneter heißer Kohlensäure behandelt und dann die etwa vorhandenen freien Fettsäuren ebenfalls im Kreislauf mittels gasförmigen Ammoniaks neutralisiert. Es wird so das Wasser vollständig entfernt, zugleich eine Sterilisierung und Koagulierung der vorhandenen Eiweißstoffe erzielt und ein unvollständiges Ausfallen der Seife in schleimiger Form vor der Behandlung mit Ammoniak verhindert. (D. R. P. 166 866.)

Nach einem französischen Patent befreit man das Cocosöl von dem eigentümlichen Geruch und Geschmack durch Behandlung mit Wasserglaslösung bei etwa 30°, worauf man die entstandene Seife absitzen läßt und das oben schwimmende neutrale Öl abzieht. Man krückt z. B. geschmolzenem Cocosöl bei etwa 30° so viel 40grädiges Natronwasserglas zu, daß die freien Fettsäuren gebunden werden, wobei sich die silicathaltige Seife absetzt und das obenschwimmende neutrale Cocosöl nach Verdünnung des erkalteten Gemenges als Fettkuchen abgehoben werden kann. Dieser wird noch zwei- bis dreimal mit reinem Wasser umgeschmolzen. Die genaue Menge des zuzusetzenden Wasserglases wird durch Titration des Öles mit Normalkalilauge bzw. der Natronwasserglaslösung mit Normalsalzsäure festgestellt. (Techn. Rundsch. 1907, 282 u. 1908, 684.)

Nach A. P. 865 921 klärt man Baumwollsamenöl durch Behandlung mit Wasserglas und folgendes Bleichen mit Chlorkalk.

Über die Verwendung von Wasserglas zum Reinigen des rohen Baumwollsamenöles siehe ferner A. P. 1 007 642.

Zur Beseitigung der bei der Reinigung von Fetten, Harzen und Kohlenwasserstoffen mit Alkalien oder Erdalkalien entstehenden Emulsionen behandelt man diese mit eingepreßten indifferenten Gasen unter deren Eigendruck bei höchstens 85°, so daß eine schädliche Beeinflussung der Fette vermieden und die Anwendung von Schutzmitteln wie Kohle oder Walkerde überflüssig wird. (D. R. P. 171 668.)

Zur Entsäuerung von Fetten und Ölen wendet man stark verdünnte Lösungen von Alkalien oder Erdalkalien mit einem Höchstgehalt von 0,1% Alkali an, wodurch die sonst die Entfernung der gebildeten Seife verhinderte Emulsionsbildung vermieden wird. Bei einer Verdünnung der Alkalilösung von 1 : 1000 tritt dann schließlich in der Wärme (bei 40—70°) völlige Abtrennung der Seifen ein. In alkoholischer Lösung kann der Alkaligehalt höher, jedoch nicht über 0,14% sein, wie sich überhaupt die Stärke der Lösung auch nach der Art der Alkaliverbindung richtet, ob man also die Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate der Alkalien oder Erdalkalien wählt. (D. R. P. 246 957.)

368. Fettraffination mit Säuren.

Vermischt man 100 kg Raps-, Mohn- oder Leinöl innig mit 2 kg einer Mischung aus gleichen Gewichtsteilen 96 proz. Alkohol und englischer Schwefelsäure, so tritt nicht, wie bei der alleinigen Anwendung von Schwefelsäure, eine teilweise Verharzung der Öle ein, sondern die gleichmäßige Mischung trübt sich und setzt nach 24—48 Stunden einen geringen schwarzen Bodensatz ab,

von dem man das wasserhelle Mohn- bzw. Rapsöl oder das gelbliche Leinöl abzieht. Die abgezogenen Öle werden nun noch, um die Spuren von Schwefelsäure zu entfernen, mit einigen Litern heißen Wassers gewaschen. (Polyt. Zentr.-Bl. 1872, 1875.)

Nach D. R. P. 28 470 raffiniert man Pflanzenöle (in Petroleumäther gelöst) durch Vermengen mit 0,5—5% Schwefelsäure und Filtrieren durch Tierkohle.

Eine Vorrichtung zum Reinigen von Fettsäuren durch Behandlung der nach der Schwefelsäureverseifung erhaltenen Fettsäureprodukte in einem Dampfstrahl ist in D. R. P. 89 878 beschrieben.

Um ungewaschenes Schmutzöl zu reinigen behandelt man es nach D. R. P. 117 870 etwa $^1/_2$ Stunde mit so viel konzentrierter Schwefelsäure, daß das Öl nicht angegriffen wird, daß aber dennoch die fremden Bestandteile vom Öl getrennt werden. Nach etwa 5 Stunden wird das ziemlich scharf abgegrenzte Säureöl abgehoben und mit überschüssigem, kohlensaurem Kalk gemischt. Nach etwa 10 Stunden ist die Masse getrennt in eine obere Schicht von reinem, wasserfreiem Öl und eine untere Schicht von schwefelsaurem Kalk, der die zersetzten Bestandteile enthält.

Eine Anlage zur Ölreinigung nach dem Verfahren der Anwendung kleiner Schwefelsäuremengen ist in A. P. 1 402 788 beschrieben.

Für Zwecke besonders der Schmiermittelindustrie wird auch der Rindertalg nach Deite, „Handbuch der Seifenfabrikation", mit 4—5grädiger Schwefelsäure behandelt und nach 4 bis 5 Tagen nach Entfernung der Säure zur weiteren Reinigung mit direktem Dampf geschmolzen.

Stearin kann man nicht wie Fette und Öle durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder reinem Wasser unter Zusatz von Kochsalz zur Wasserentziehung von organischen Schleimstoffen reinigen, wenn man nach Entfernung der Verunreinigungen nicht für peinlichst genaue Entfernung auch der Schwefelsäure sorgt. Das Neutralwaschen hat daher erschöpfend zu geschehen, wobei kalkfreies Wasser verwendet werden muß. Statt nun den Carbonatkalk mit Oxalsäure zu entfernen, setzt man dem Wasser pro Kubikmeter und Härtegrad 20 g wasserfreie, schwefelsaure Tonerde zu, erzeugt so eine einen voluminösen, die Verunreinigungen mit niederreißenden Niederschlag enthaltende Waschflüssigkeit, die sich für den genannten Zweck sehr gut eignet. (H. Dubovitz, Seifens.-Ztg. 1909, 1077.)

Um verbrannte Pflanzenöle wieder verwendbar zu machen behandelt man sie nach Welwart, Seifens.-Ztg. 1912, 551, zunächst in einem verbleiten Rührgefäß mit 1—2% 66grädiger Schwefelsäure, wäscht dann mit Wasser neutral und filtriert das Öl über Sägespänen, Holzwolle oder Entfärbungspulver.

Zur Bleichung von Rüböl wird allgemein nur konzentrierte Schwefelsäure verwendet, während man Sesamöl zunächst mit Lauge kocht und weiterhin mit niedriggespanntem überhitztem Dampf übertreibt. Vgl. Seifens.-Ztg. 1902, Nr. 50 und 1911, Nr. 86.

Zur Bleichung von mit Schwefelkohlenstoff extrahiertem, besonders Sulfurolivenöl mischt man 6000 Tl. des Öles mit 300 Tl. Calciumchlorid und 6 Tl. Wasser durch 10stündige Luftrührung, heizt mit direktem Dampf an, fügt die Lösung von 100 Tl. konzentrierter Schwefelsäure in 200 Tl. Wasser zu, läßt, wenn nach etwa 5 Stunden die Temperatur der Masse auf 100° gestiegen ist, nach Abstellung des Dampfes absetzen, und zieht die wässerige Flüssigkeit ab. Das so für manche Zwecke der Seifenfabrikation schon genügend helle Öl wird zur weiteren Reinigung mit 10grädiger Sodalösung neutralisiert, nach vierstündiger Ruhe während 4 Stunden mit 10grädiger Kochsalzlösung verrührt und nach 24stündigem Absetzen in der Weise rein abgeschieden, daß man die oben schwimmende neutrale helle Oberschicht abzieht und filtriert. Das Verfahren dürfte erfolgreich, jedoch zu teuer sein. (Ch. Bacon, Seifens.-Ztg. 1902, 939.)

Zur Entfärbung und Reinigung der aus den Seifenabwässern von Färbereien und Kattundruckereien abgeschiedenen Fettsäuren erhitzt man sie auf 140° und verrührt sie bis zur völligen Reduktion der Azofarbstoffe und des Alizarins unter gleichzeitiger Steigerung der Temperatur bis auf 220° mit Zinkstaub und Eisenspänen, filtriert das Fett von den Metallen, sulfiert die in den auf 100—110° abgekühlten Fettsäuren enthaltenen Reduktionsprodukte mit etwa 40% Schwefelsäure vom Gewicht der Fettsäuren, kocht das Gemisch mit Wasser aus, wobei die Sulfofettsäuren in die entsprechenden Oxyfettsäuren übergehen, und destilliert diese nach ihrer Abtrennung zwecks weiterer Reinigung in der üblichen Weise. (D. R. P. 212 708.)

Zur sauren Raffination des Cocosöles darf man nicht mehr als 1% konzentrierte Schwefelsäure verwenden, die dann allerdings nicht nur eine teilweise Bleichung des Öles bewirkt, sondern auch gelatinöse und eiweißartige Stoffe entfernt, ferner ein Alkaloid beseitigt, das den kratzenden Geschmack des Öles verursacht und schließlich den Geruch des Öles verbessert. (J. Pavlicek, Seifens.-Ztg. 41, 565.)

Nach Norw. P. 34 149 behandelt man das zu bleichende Öl oder Fett einige Zeit mit starker Schwefelsäure, fügt dann, ohne diese zu entfernen, mineralische Klärmittel hinzu, erwärmt die Masse auf etwa 100° und filtriert von den Schwebeteilchen.

Über ein problematisches Verfahren des Bleichens und Geruchlosmachens von Fetten mit gasförmigem Schwefelsäureanhydrid siehe D. R. P. 75 567.

Nach A. P. 1 376 211 reinigt man vorher entwässerte Öle und Fette durch Behandlung mit flüssigem Schwefeldioxyd.

Zur Entfernung der ranzigen Stoffe aus Fetten, Palmöl, Cocosölrückständen usw. behandelt man die Masse nach **F. P. 454 815** in einem Kohlensäurestrom unter starkem Rühren bei etwa 105° mit 2% 2-Naphthalinsulfosäure und 10% Glycerin. Nach etwa fünfstündiger Einwirkungsdauer sinkt die Menge der ursprünglich vorhandenen freien Fettsäuren (57,8%) durch die eingetretene Veresterung auf 1,9%.

Über die Reinigung tierischer Öle durch Verkochen mit Galläpfelabsud und folgende Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte siehe **Spencer, Dingl. Journ. 168, 15**.

In einem Referat in **Chem. Rev. 1911, 201** wird vorgeschlagen, Olivenöl mit Gerbsäure zu bleichen, und zwar dunkle Öle mit 5%, mittlere mit 3% und hellere Öle mit 2% der Säure, die man in 25 Tl. kaltem Wasser löst.

Zum Bleichen und Entfärben von Olivenöl wird nach **Seifens.-Ztg. 1911, 1172** das gefärbte Öl je nach seinem Gehalt an verunreinigenden Substanzen mit 1—5% Tannin in wässeriger Lösung kräftig emulgiert und nach dem Absitzen abgehoben.

Zum Bleichen und Entfärben von Olivenöl verrührt man das Öl nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1912, 48** während etwa 15 Minuten mit einer Lösung von Citronensäure oder mit 1—5% Tannin, läßt 1/2 Stunde ruhen, gießt in ein zweites Gefäß, nach 3 Stunden wieder in das erste und dekantiert das reine Öl schließlich nach 3 Tagen. Die Methode soll sich sehr gut bewähren.

Die Methode des Bleichens der Stearinsäure mit 0,1% Oxalsäure in wässeriger Lösung im Dampfstrom ist in **Dingl. Journ. 116, 66** beschrieben.

Zum Raffinieren von Ölen und Fetten bläst man sie in 220—300° heißem Zustande mit Kohlensäure allein oder im Gemenge mit Stickstoff mehrere Stunden und vermag so den Geruch des Öles völlig zu beseitigen und die Acidität z. B. des Cocosöles von 5,4% auf 0,8% herabzusetzen. **(E. P. 1 550 20/1919.)**

369. Oxydations-Fettbleiche.

Über Reinigung der Fette, besonders des Talges, mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte und folgendes Umschmelzen des gewaschenen Produktes siehe **Polyt. Zentr.-Bl. 1856, 61.**

Zur Vorbereitung des Sulfuröles für die Seifenfabrikation reinigt man es durch Vermischen mit 1% verdünnter Salpetersäure bei 90°. Das während 15 Minuten gut durchgekrückte Öl läßt sich dann nach dem Absetzen als helles, leicht verseifbares Produkt abziehen und liefert sehr helle Kernseifen. **(Ö. P. v. 18. Aug. 1885.)**

Die Bleichung von Fetten mit Bichromat und Schwefelsäure wurde erstmalig von **Ch. Watt** beschrieben. (Referat in **Dingl. Journ. 107, 188.**)

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 144** wird dunkles mit 20grädigem, 4—5% 38grädige Ätznatronlauge enthaltendem Salzwasser mehrere Stunden vorgesottenes Cocosöl zur völligen Entfärbung mit Kaliumbichromat und Säure oder mit schwefliger oder hydroschwefliger Säure nachgebleicht.

Auch Sulfuröl und Olivenöl bleicht man am besten nach Entfernung der Schleimteile durch Auswaschen und Umkrücken mit 0,5—1% Schwefelsäure mit der Lösung von 1—1,5% Kaliumbichromat und 3—5% konzentrierter Salzsäure; Palmöl wird am besten ebenfalls mit Bichromat oder im Körtingschen Luftstrahlapparat gebleicht, für Maisöl und Leinöl genügt die Behandlung mit Schwefelsäure. In vielen Fällen wird schon durch bloße Entfernung der freien Fettsäuren durch Waschen und Sieden mit Salzwasser ein helleres Fett erhalten. Zur Bleichung des Palmöles mit Bichromat löst man z. B. für 100 kg Fett 1 kg Bichromat in 2—3 l Wasser, fügt eine Mischung von 3 kg Schwefelsäure und 1 l Wasser zu, schmilzt das Fett und krückt die saure Chromatlösung bei etwa 37° in das abgeschöpfte Öl ein; nach 1/2 Stunde ist der Farbstoff zerstört und das Öl zeigt einen grünlichen Schein; wenn es noch gelb ist muß noch mehr Bleichflüssigkeit zugefügt werden. Man kocht das gebleichte Öl mit Wasser, das man evtl. mit etwas Salzsäure versetzt und entfernt diese schließlich durch ein letztes Auskochen mit Wasser. **(Pharm. Zentrh. 1907, Nr. 15.)** Vgl. **Seifens.-Ztg. 1912, 79** und die Originalvorschrift in **Dingl. Journ. 181, 414.**

Zum Bleichen von Baumwollsamenöl erwärmt man 100 kg des Öles nach **A. Jolles** und **E. Wild, Österr. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. 1891, 724,** auf 60° und verrührt mit einer Lösung von 0,5 kg Kaliumbichromat in 5 l Wasser und 1 kg Schwefelsäure. Nach 1—1 1/2 Stunden läßt man das Rührwerk stehen und zieht nach einiger Zeit die am Boden abgesetzte saure, grünlichschwarze Flüssigkeit ab, wäscht das Öl 2—3 mal mit warmem Wasser, erwärmt es dann auf 100°, setzt 0,75—1 kg Tierkohle zu, rührt gut durch und filtriert.

Gleichwertig mit dem Bichromatverfahren ist die Methode der Öl-, Fett- und Wachsbleichung mit Luft bei Gegenwart von Katalysatoren. Als solche können die meisten Metallseifen (jedoch nicht bei der Wachsbleichung), ferner auch an der Luft gebleichtes Palmöl verwandt werden. Die Metallseifen werden für vorliegenden Zweck in der Weise hergestellt, daß man das betreffende Metallchlorid (Cu, Co, Pb, Fe, Ni) mit einer kochenden Lösung von Natriumoleat oder sog. Silkstoneseife behandelt, worauf man die Seife durch den Buchnertrichter filtriert und im Exikator trocknet. **(H. Ral, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 818.)**

Über Reinigung von Rüböl mit Luft bei Gegenwart von Schwefelsäure siehe **C. Michaud** in **Dingl. Journ. 198, 147.**

Zur Entfärbung von Fetten bzw. zur Erzeugung von Umwandlungsprodukten bläst man in die geschmolzene Masse (120—130°) bei Gegenwart von Katalysatoren der unlöslichen Oxyde der Eisenmetallgruppe, namentlich Kobaltoxyd, Luft ein. (D. R. P. 274 973.)

Zum Entfärben von Palmöl oder Wachs schüttelt oder schlägt man sie in geschmolzenem Zustande mit Braunsteinpulver und Salzsäure und wäscht das vom Bodensatz abgezogene Produkt neutral. (Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 1103.)

Über das Bleichen der Öle und Fette mit 10% Chlorat und 30% Salzsäure siehe Adkins, Pharm. Zentrh. 1861, Nr. 35.

Über das Bleichen des Palmöles in der Kälte mit Chlorkalk und Salzsäure siehe Wiederhold, Polyt. Zentr.-Bl. 1863, 624.

Zur Herstellung von Bleichöl löst man nach D. R. P. 52 505 10 kg 100proz. Chlorkalk in 1 hl kaltem Wasser, vermischt 20 l der klaren Lösung mit 100 kg dunklem, schwerstem Paraffinöl vom spez. Gewicht 0,905, rührt die Mischung bei 20° gut durch, läßt absetzen und vermischt 25—30 Tl. des etwas trüben, abgezogenen Öles mit 50—75 Tl. Mittelöl (schweres, destilliertes Harzöl). Die Flüssigkeit soll sich zum Bleichen von Faserstoffen, ebenso wie von Fetten, Ölen, Gummi usw. eignen.

Über Bleichung der Öle mit Permanganat und Salzsäure siehe E. Dietrich, Pharm. Zentrh. 1868, Nr. 20.

Die übliche Art des Bleichens von Schmalz und Talg wird in einem cylindrischen Faß mit Kegelboden für 6800 kg Fassungsraum und innerer Asphaltierung in der Weise vollzogen, daß man 2268 kg des Fettes bei etwa 38° während 50 Minuten mit einer Lösung von 2,72 kg Permanganat und 3,63 kg Schwefelsäure in 680 kg Wasser 50 Minuten unter Luftrührung bewegt, die wässerige Schicht dann abzieht und das Fett unter Mitverwendung von Soda fertigwäscht. In diesem Falle oder auch, wenn man mit Schwefelsäure und konzentrierter Calciumchloridlösung bleicht, soll eine letzte Bleichung mit Walkerde ausgeführt werden. (Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1904, 487).

Zur Reinigung fetter Öle behandelt man 50 l des Materiales nach einem Referat in Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1881, 918 mit einer Lösung von 1 kg übermangansaurem Kali in 30 l Wasser, läßt 2 Tage stehen, setzt 20 l 25proz. warmer Salzsäure zu und wäscht das abgesetzte Öl mit Wasser.

Über die Reinigung von Öl oder Fett mit Kaliumpermanganat oder Kaliumchlorat und Salzsäure siehe auch Beau und Commaille, Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 1818.

Auch die kombinierte Behandlung mit Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat und Schwefelsäure wurde als Bleichverfahren für Fette und Öle vorgeschlagen, ebenso wie nach einer anderen Methode Chromate oder Permanganate zusammen mit Kalk dazu dienen sollen, die Öle zu raffinieren. (A. P. 306 324 und 316 663.)

370. Superoxyd- (Persalz), Sulfit- und Hydrosulfit-, ferner Wasserstoffbleiche.

Das Öl- und Fettbleichmittel „Lucidol", das man in dem zu bleichenden Material z. B. geschmolzenes Palmöl in der Menge von 0,1—0,2% löst und am besten bei 100—110° anwendet besteht nach A. P. 901 718 aus Superoxyden (Benzoyl-, Acetyl- und Acetonsuperoxyd), die man durch Oxydation der betreffenden organischen Verbindung mit Stickstofftetroxyd erhält. Wenn ein kräftiger Farbenumschlag zu erkennen ist, zieht man das gebleichte Material ab und verarbeitet es wie üblich. (D. R. P. 214 937.)

Nachschlagöle müssen vor der Superoxydbleiche mit Lauge vorgereinigt werden und auch sonst hat die Reinigung mit Lucidol insofern Nachteile, als z. B. das mit diesem Präparat gebleichte Leinöl Seifen braunrot färbt, zur Fabrikation von Lacken und Farben ist dieses Leinöl jedoch gut geeignet. (K. Lüdecke, Seifenfabr. 1908, 944.)

Das Bleichen der vegetabilischen Öle mit Lucidol ist in Seifens.-Ztg. 1912, 614 beschrieben. Erwähnt sei hier nur, daß man einen nach dem Bleichprozeß zurückbleibenden säuerlichen Nachgeschmack des Öles durch Waschen mit schwachem Salzwasser oder durch Erhitzen des Öles im Vakuumkessel mit direktem Dampf leicht beseitigen kann. Vgl. Seifenfabr. 1908, 944.

Nach Utz, Chem. Rev. 1912, 71 ergaben Versuche mit dem Ölbleichmittel Lucidol wohl günstige Bleichresultate, doch bewirkt dieses Bleichmittel, daß gewisse analytische Reaktionen der Öle ausbleiben oder abgeschwächt werden, was besonders nachteilig ist, wenn es sich darum handelt, Speiseöle auf Verfälschungen zu untersuchen.

Die Bleichung der Fette und Öle mit Bariumsuperoxyd ist in D. R. P. 222 669 beschrieben. Man verrührt 1000 Tl. des Fettes mit 10—15 Tl. Superoxyd bei schließlich 90—95°, bis das Fett genügend hell ist.

Zur Herstellung der Bleichflüssigkeit „Ozonin" löst man nach D. R. P. 52 205 125 Tl. Harz in 200 Tl. Terpentinöl und verrührt in die Flüssigkeit eine Lösung von 22,5 Tl. Kalihydrat und 90 Tl. Wasserstoffsuperoxyd in 40 Tl. Wasser. Die erhaltene klare Gallerte verwandelt sich im Lichte nach 2—3 Tagen, im Dunkeln aber erst nach Wochen in eine dünne, haltbare Flüssigkeit, von der 1 g in 1 l Wasser gelöst schon genügt, um eine kräftig bleichende Wirkung auf Faserstoffe aller Art, insbesondere auf Holz, Stroh, Kork, Papier, aber auch auf Seifenlösungen auszuüben.

Zur Bleichung von Cocosöl eignet sich ferner die Perboratmethode, da das Öl bei dieser Bleichungsart nicht wie bei jener mit Kaliumbichromat und Salz- oder Schwefelsäure chemisch angegriffen wird oder eine Vermehrung der Säurezahl erfährt. (J. Pavliček, Seifens.-Ztg. 41, 700.)

Zum Reinigen von Schmutzölen, Abfallfetten und Abfallölen löst man das Material in Benzin vom Siedepunkt bis 65° oder vom technischen Siedepunkt 100°, filtriert und oxydiert das Filtrat je nach dem Grad seiner Verunreinigung mit 10% einer 2proz. Lösung von Ammoniumpersulfat oder 5% einer 5proz. Wasserstoffsuperoxydlösung oder mit 10grädiger Salpetersäure, rührt bis sich die Verunreinigungen flockig abscheiden, läßt stehen und zieht die am Boden befindliche Oxydationsflüssigkeit mit den Abscheidungen ab. Man filtriert dann die Benzinlösung und treibt das Lösungsmittel ab. (D. R. P. 219 716.)

Zum Entfärben pflanzlicher oder tierischer Fette und Öle bedient man sich nach F. P. 431 294 mit Vorteil der Hydrosulfitlösungen (Bd. II [264]) oder ihrer Verbindungen mit Aldehyden und Ketonen oder der entsprechenden Sulfoxylate bei Gegenwart von Alkalien.

Zum Bleichen von dunkelbraunem Maisöl vermischt man es nach Seifens.-Ztg. 1912, 1068 mit der dreifachen Menge kaltem Wasser, das 2½% Natriumhydrosulfit (aus Natriumbisulfit und Zinkstaub) gelöst enthält. Man rührt etwa 10 Stunden oder noch länger und erhält ein gelbes bis weißes Öl.

Über das Bleichen von Fettsäuren mit Decrolin [411], das nicht wie das Blankit (90proz. Natriumhydrosulfit) nur bestimmte Farben bzw. in den Fetten gelöste Stoffe zerstört, sondern in saurer Lösung ein wesentlich stärkeres Reduktionsmittel darstellt, siehe Bergo, Seifens.-Ztg. 37, 962.

Nach E. P. 3281/1881 soll man Öl, um es zu reinigen, mit 2—3% Natriumbisulfit auf etwa 30° erwärmen, um auf diese einfache Weise zu verhältnismäßig reinen Produkten zu gelangen.

Die Bleichung der Öle und Fette mit schwefliger Säure ist nach Untersuchungen von A. Hird und L. Lloyd kaum durchführbar, da die meisten Öle und Fette wegen der gleichzeitigen Bildung von Schwefelsäure während der Bleichung sulfiert werden oder verharzen. (Seifens.-Ztg. 1912, 1110.)

Die besten Resultate werden bei der Reinigung von Fetten und Öl durch die neuerdings aufgenommene Methode der Einwirkung von z. B. aus Zink und Säure entbundenen Wasserstoff im Entstehungszustande gemacht. Besonders Destillatolein läßt sich so vollkommen reinigen und entfärben und auch ranzig gewordene Fettstoffe können wieder genußfähig gemacht werden. (B. Lach, Öl- u. Fettind. 1, 368, 389 u. 414.)

Man bläst z. B., um fette Öle geruchlos zu machen, durch das erhitzte Öl so lange Wasserstoff, bis die mit ihm abziehenden Dämpfe geruchlos entweichen. Bei völligem Abschluß des Luftsauerstoffes erhält man so aus Fischöl völlig geruchlose Produkte, und überdies gelingt es, den vor der Behandlung vorhandenen Gehalt von 5,14% freien Fettsäuren auf 0,14% herabzudrücken. Ähnlich können Cocos-, Ricinus- und Sojaöl behandelt werden, letzteres erhält durch die Behandlung einen angenehmen Geschmack. (A. P. 1 260 072.)

Zur Reinigung von Fetten und Ölen erhitzt man sie im Gemisch mit 4—8% Fullererde im Vakuum auf 250° solange noch Fettsäuren entweichen, im Wasserstoffstrom. (E. P. 138 115.)

Über ein Verfahren zur Gewinnung möglichst neutraler Fette aus Tier- und Pflanzenölen, die selbst eine mehr oder minder hohe Acidität zeigen, durch Hydrierung unter Zusatz von Glycerin, wobei die vorhandenen freien Fettsäuren in Glyceride verwandelt werden, siehe Ö. P. Anm. 7298/1912. [374 ff.] — S. a. [411.]

371. Elektrische (Ozon-), Ultralicht-, Esterifizierungs-, Extraktions- und Gährungsraffination.

Zur Reinigung von Baumwollsamen- oder Olivenöl macht man das Öl durch Emulgierung mit Kochsalzlösung leitend und elektrolysiert es mit einer Kupferelektrode, die durch ein poröses Diaphragma von der mit Kohlenelektrode versehenen, mit derselben Kochsalzlösung gefüllten positiven Kammer getrennt ist, mittels Gleichstromes von mindestens 6 Volt Spannung, sorgt durch ein kräftiges Rührwerk für ständige Durchmischung des Elektrolyten und soll so durch die reinigende Wirkung des gebildeten Ätzalkalis und Wasserstoffes, besonders wenn man bei etwa 80° arbeitet, sehr reines Öl erhalten. Von Zeit zu Zeit ersetzt man das die Verunreinigungen enthaltende Salzwasser durch frisches, in besonderen Fällen dieses durch angesäuertes Wasser und behandelt schließlich, wenn schwer reinigbare Öle vorliegen, die Produkte mit 70° warmer Ätznatronlösung nach. (D. R. P. 80 985.)

Nach A. P. 1 314 204 und 1 377 021 verrührt man das zu entfärbende Öl bei 100° mit körniger Pflanzenkohle, deren Zellstruktur im Verkohlungsprozeß erhalten blieb, und leitet einen elektrischen Strom durch die Masse.

Zum gleichzeitigen Bleichen und Eindicken von Fetten und Ölen bringt man das Bleichgut zwischen Entladungsflächen, erzeugt Hochspannungen von 50 000—100 000 Volt und mehr und erreicht so, daß die das Öl oder Fett durchdringenden Büschelentladungen das Material in lebhafte Bewegung setzen, wodurch eine weitestgehende Ausnutzung des entstehenden Ozons ermöglicht wird. (D. R. P. 268 647.)

Die Behandlung von Ölen und verflüssigten Fetten pflanzlicher und tierischer Art mit naszierendem Ozon in besonderer Apparatur ist in **D. R. P. 278 985** beschrieben.

Über das Bleichen von Ölen, Fetten, Wachsen, Harzen und ihrer Lösungen durch Einwirkung von Sauerstoff und Licht mit kurzwelligen Strahlen siehe **D. R. P. 195 663**. Die Bleichkosten für 1000 kg Leinöl stellten sich auf etwa 3,50 Mark alter Währung.

Zum Bleichen von Ölen, Fetten, Wachsen, Harzen taucht man in deren innige Gemenge mit Luft Lampen, die kurzwelliges Licht ausstrahlen. (**D. R. P. 228 419.**) Vgl. **Farbenztg. 1911, 1297.**

Über die Reinigung und Entfärbung tierischer oder pflanzlicher Öle mit Monazitsand oder einem radioaktiven Mineral siehe **E. P. 161 818.**

Verfahren und Vorrichtung zur Entfernung von Fettsäuren oder Harzen aus Fetten und Ölen, durch deren Laugung mit Alkohol oder Aceton im Gegenstromapparat sind in **E. P. 164 115** beschrieben.

Zur Reinigung von Fettsäuren versetzt man 100 kg der Fettsäure nach **D. R. P. 164 154** mit 10 kg Methylalkohol und 1 kg konzentrierter Schwefelsäure oder leitet 0,5 kg Salzsäuregas ein, dann entfernt man den Überschuß des Alkohols und der Säure, wäscht, trocknet und spaltet den im Vakuum aus möglichst gleichmäßig temperiertem Ölbade destillierten reinen Ester nach Zusatz von 0,1% Zinkoxyd mit überhitztem Wasserdampf. Vgl. **E. B. Holland, Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 180.** Diese Art der Fettsäurereinigung über die Ester ist zwar umständlich, führt jedoch zu sehr reinen Produkten. Nach einer Ausführungsform kann man das Verfahren auch auf die durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Olein gewonnenen festen Fettsäuren ausdehnen. In jedem Falle wird die Bildung der die Fettsäuren, besonders die Oxystearinsäure, während der Destillation färbenden Produkte vermieden und man erhält nach der Spaltung unter der Voraussetzung, daß ein Alkohol verwendet wurde, dessen Ester unzersetzt destillierbar ist, ein dem besten Saponificatolein gleichendes Produkt. Nach einer anderen Ausführungsform neutralisiert man die Säurereste nach Auswaschen der freien Schwefelsäure mit einem Oxyd oder Carbonat, destilliert dann und vermeidet auch so die Dunkelfärbung der Produkte und die Bildung von Kohlenwasserstoffen. (**D. R. P. 166 610.**)

Zur Reinigung von Cocosnußöl impft man die dickflüssige Emulsion, die man aus der durch Abpressen der Cocosmasse gewonnenen Flüssigkeit erhält, mit Eiweiß verdauenden Bakterien und zieht das trockene Öl vom wässerigen Bodensatz ab. (**A. P. 1 366 338.**)

372. Spezialöle und Spezialverfahren.

Völlig farbloses, zu mikroskopischen Zwecken brauchbares Mohnöl wird dadurch erhalten, daß man gewöhnliches Mohnöl in einer Porzellanschale bei vollem Licht und Luftzutritt über einer Wasserschicht mindestens 5 Stunden lang auf 90—95° erhitzt. Es ist nötig, das Öl hinreichend lange über der Wasserschicht zu erhitzen, weil das Öl sonst heiß zwar noch farblos erscheint, beim Erkalten jedoch wieder eine schwache gelbliche Färbung annimmt. (**Journ. f. prakt. Chem. 81, 51.**)

Die Feinbleiche der Öle, vor allem des Olivenöles für Uhrmacher, erfolgte früher durch wochenlange Sonnenbelichtung der alkoholischen Ölmischung. Auch wenn man das Öl mit einem Streifen reinen Bleies den Sonnenstrahlen aussetzt, wird das Öl nach einiger Zeit farblos; man gießt es dann von dem geronnenen Teil, der sich abgelagert hat, ab. (**Dingl. Journ. 128, 396.**)

Zur Reinigung des Olivenöles für Uhrmacher mischt man es nach **Dingl. Journ. 131, 157** mit sehr starkem Alkohol, schüttelt die Mischung während 14—15 Tagen täglich öfter durch und erhält so ein wasserhelles Produkt, das man im Scheidetrichter von dem Spiritus trennen kann, wodurch man zu einem Öl gelangt, das, ohne Stearin abzuscheiden, bei niederer Temperatur erstarrt.

Über ein Verfahren der Reinigung von Ölen mit dem Reaktionsprodukt von zerkleinerter Hochofenschlacke und Schwefel- oder Salzsäure siehe **D. R. P. 11 951.**

Nach **D. R. P. 58 959** bedient man sich zur Reinigung frischer Pflanzenöle von schleimigen Bestandteilen besonderer Reinigungsöle, die man durch Erhitzen von Metallsalzen (Zn, Cd, Mn, Cu, Pb) höherer Fett- oder Harzsäuren (Sikkativen) mit 10—20 Tl. Öl auf 150° erhält. Diese Reinigungsöle sollen die Eigenschaft haben in der Menge von 5—10% dem zu reinigenden Öl zugesetzt, die schleimigen Bestandteile an sich zu binden, von denen man nach dem Absetzen die reinen Öle abzieht.

Zur Reinigung fetter Öle schüttelt man sie (100 Tl.) nach **Dän. P. 10 822/1906** mit 0,4—2 Tl. trockenem Mangan- oder Zinkborat oder basischem Acetat, so daß die Verunreinigungen mit dem Salzpulver zu Boden gerissen werden. Das Öl wird von dem Bodensatz abgezogen.

Zur Reinigung von rohem Talg vermischt man das Material nach **D. R. P. 64 186** mit einigen Prozenten einer flüssigen Auflösung von Bleioleat in Talg und läßt in der Wärme so lange stehen, bis man das klare Fett von dem Niederschlag der Verunreinigungen absiehen kann. Dasselbe Verfahren läßt sich auch auf Tran und andere Öle oder Fette anwenden.

Nach **R. Wagner, Dingl. Journ. 138, 240,** ist es vorteilhaft, zum Läutern des Rüböles statt der Schwefelsäure eine konzentrierte Chlorzinklösung zu verwenden, die in der Menge von 1,5% dem rohen Rüböl zugegeben wird. Es bilden sich bald dunkelbraune Flocken, die sich

absetzen, worauf man Wasserdampf einleitet und heißes Wasser zusetzt, bis sich das helle und gereinigte Öl an der Oberfläche ansammelt.

Nach **A. P. 1 365 894** wird das zu reinigende Öl mit Kupferchlorür behandelt.

Um fette Öle zu klären und zu reinigen verrührt man sie nach **Dingl. Journ. 118, 434** mit heißbereitetem, erkaltetem Loheauszug, läßt absetzen und zieht das Öl ab. — Vgl. [368].

Zum Reinigen von Fetten und Ölen filtriert man ihre Emulsion mit einer wässerigen Abkochung von Seifenrinde durch Kohle. (**D. R. P. 70 814.**)

Zur Reinigung von Ölen soll nach **D. R. P. 105 570** Calciumcarbid in der Menge von 10% dem Öl zugesetzt besonders geeignet sein. Man mischt während 1 Stunde die Masse durch, wobei sich Acetylen entwickelt, läßt absitzen und erhält nach der Filtration farbloses, klares, wasser- und säurefreies Öl, das dann, wenn z. B. Leinöl auf diese Weise gereinigt wurde, in üblicher Weise unter Zusatz von 3—5% Blei- oder Manganpräparat verkocht werden kann. Die Preßkuchen enthalten noch unzersetztes Carbid und können zur Acetylenentwicklung verwendet werden, wobei man sich zur Zersetzung alkalischer Lösungen bedient, um das die Carbidteilchen umhüllende Fett zu verseifen.

Nach **D. R. P. 284 224** werden verseifbare Fette und Öle dadurch gereinigt, daß man sie in der Wärme längere Zeit mit der wässerigen Lösung oder Suspension eines Teerfarbstoffes emulgiert. Die eiweißartigen, im Fett gelösten Verunreinigungen werden dadurch teils ausgefällt, teils gehen sie in die wässerige Lösung über. Es ist zweckmäßig, das zu reinigende Fett vorher mit einer sauren Flüssigkeit zu behandeln und zur Reinigung einen sauren Teerfarbstoff zu wählen. Nach diesem Verfahren, bei dem man sich sehr geringer Mengen von Teerfarbstoffen (z. B. Benzopurpurin, Sulfonsäuren der Azo- und Aminoazofarbstoffe) als Reinigungsmittel bedient, kann man auch stark verunreinigte Abfallfette und Fettextraktionsrückstände entfärben und geruchlos machen, es kann weiter auch zur Klärung und Reinigung saurer Abwässer und schließlich zur Wiedergewinnung von Säuren verwendet werden, die wie dies bei öfterer Verwendung einer und derselben Waschsäure beim Klären von Fettsäuremassen vor der Krystallisation der Fall ist, mit eiweißartigen und harzartigen Stoffen verunreinigt sind.

373. Fette, Öle, Wachse färben und denaturieren.

Über die Fettfarben und ihre Verwendung schreibt **H. Wagner** in **Farbenztg. 1922, 3321.**

Als Fettfarben bezeichnet man Teerfarbstoffe, die in Fett- oder Wachsarten, Ölen und Fettlösungsmitteln löslich sind. Diese fettlöslichen Teerfarbstoffe kommen als amorphe Pulver, in Stücken oder als dicklölige Flüssigkeit in den Handel. Die pulverigen Fettfarben sind reine Teerfarben mit Zusatz von Streckungsmitteln, die Stück- und flüssigen Fettfarben sind fettsaure Teerfarbstoffsalze. Mit der Herstellung von flüssigen und festen Fettfarben aus Farbbasen befaßten sich früher nur die Anilinfabriken. Jetzt beziehen vielfach die Verbraucher die Farben und Farbbasen in ungelöstem Zustande und fertigen die Fettfarben selbst an. Schwarze Fettfarbe bereitet man z. B. wie folgt: Man füllt etwa drei Fünftel eines Eisenkessels mit Ölsäure oder warmflüssigem Stearin, erhitzt auf 80—85° und trägt unter Rühren schaufelweise die Schwarzbase ein, wobei sich keine Klumpen bilden dürfen. Man erhitzt nun die Schmelze auf 95—100°, wobei sie zu steigen und zu schäumen beginnt, deckt das Feuer zu bezw. sperrt den Dampfzutritt und rührt, bis die Masse gesunken ist. Ist die Oberfläche noch mit Schaum bedeckt, so erhitzt man nochmals auf 110—120° und rührt schließlich nach Beendigung der Wärmezufuhr so lange, bis die Masse schaumfrei geworden ist. Die Herstellung der bunten Fettfarben ist die gleiche, nur muß man die Verschmelzungstemperatur strenger innehalten, besonders bei gelben Farbbasen dürfen 80° nicht überschritten werden. Zur Bereitung von Mischtönen löst man z. B. erst die schwarzen oder blauen Basen bei höherer Temperatur, läßt die Schmelze auf 80° abkühlen und trägt dann die anderen Basen ein. Um bei den bunten Farben nachzuprüfen, ob der Verbindungsprozeß abgeschlossen ist, legt man auf ein mäßig erwärmtes Blech oder eine Glastafel ein Löschpapier und läßt einen Tropfen der Farblösung auffallen. Der Farbfleck muß sich dann gleichmäßig auf das Papier verteilen, ohne ungelöste Reste zu hinterlassen. Die Fettfarben dienen zum Färben des Ceresins, Paraffins, Vaselins, der Kerzen usw., zum Schönen von Druckfarben und zur Herstellung von Doppeltonfarben für die Graphik.

Die von den Farbenfabriken bezogenen Spezial-Fettfarbstoffe, z. B. Cerasinfarben, ferner Spritindazin, Indulinbase und Fettschwarz, werden der zu färbenden Masse zugesetzt und durch Umrühren, nötigenfalls unter Erwärmen gelöst; sie lösen sich in Alkohol, Spritlack, Kopallack, Terpentinöl, Leinöl, Benzin, Benzol, Wachs, Stearin und Paraffin. Verwendet werden z. B.: Cerasinrosa I, -rot I, II und III, -blau I, -violett I, -gelb I, -orange G und I, -braun AN, -rot A und B, -dunkelrot I und II, -gelb AT, ATG, Spritindazin, Fettschwarz III, Indulinbase 140, -base 714 Z, -base 3468 Z der Firma Leop. Cassella & Co., Frankfurt a. M. oder die entsprechenden Farbstoffe der anderen Farbenfabriken. Mischtöne, z. B. Grün erzeugt man durch Mischen von 10 Tl. Cerasinblau I und 1 Tl. Cerasingelb I.

Zur Herstellung der zum Färben von Paraffin, Wachs und Ceresin dienenden Anthracenfarbstofflacke schmilzt man möglichst wasserfreie Aluminiumseife mit dem gleichen Gewichtsteil eines der genannten Stoffe und färbt die erstarrte Masse unter Steigerung der Temperatur des Bades mit der Alizarinfarblösung bis die geschmolzene Masse dunkelgefärbt erscheint,

trocknet sie dann und kann den Kuchen direkt zum Färben der Kerzenmasse benützen. Bei Verwendung von Alizarin erhält man bei Wachs noch in 150facher Verdünnung ein kräftiges Rosa. Der Seifengehalt stört das Brennen der Kerzen nicht, solange das Verhältnis zwischen Aluminiumseife und Wachs geringer ist als 1 : 7. (**G. Ulrich, Mitt. techn. Gew.-Mus. 1891, 197.**)

Zum Färben von Fetten, Ölen oder Harzen löst man in ihnen organische Metallsalze auf und färbt die Lösungen mit auf Metallbeizen ziehenden Farbstoffen evtl. unter Zusatz von wenig Wasser aus. Man löst also z. B. 1 g Aluminiumpalmitat in 1 kg Mineralöl und färbt das Öl heiß mit 1,5 g 20proz. Alizarin. Man kann auch die Lösungen der Metallsalze in Kohlenwasserstoffen u. dgl. mit den Farbstoffen färben, also z. B. je 5 g Aluminiumstearat und Stearinsäure gelöst in 90 g Benzol mit 7,5 g 20proz. Alizarin und 20 g der roten Lösung mit 1 kg Mineralöl mischen oder Metallsalzauflösung und Färbung gleichzeitig vornehmen. Nach anderen Ausführungsformen färbt man die Metallsalzlösungen mit den Farbstoffen oder erzeugt die als Beizen benutzten Metallsalze in den Ölen, Fetten oder Harzen statt sie zuzusetzen usw. Nach diesem Verfahren und seinen Variationen kann man Kerzen, Wachswaren, Harze, Öle, Kautschuk, Celluloid usw. färben oder die gefärbten Öle zu Holzbeizen, Polituren und Anstrichmitteln verwenden bzw. die Farbstoffe Haarölen, Pomaden oder sonst lichtecht zu färbenden Materialien zufügen. (**D. R. P. 198 470.**)

Zur Herstellung von in Fetten, Ölen und Harzen löslichen Farbstoffen behandelt man organische Farbstoffe in Form ihrer Erdalkali-, Erd- oder Schwermetallsalze, z. B. 24 Tl. 20proz. Alizarin gelöst in 4,8 Tl. 40grädiger Natronlauge und 100 l Wasser mit einer heißen Lösung derselben Salze der Fett- oder Harzsäuren, also z. B. mit der Lösung von 11,3 Tl. Ölsäure in 4,8 Tl. 40grädiger Natronlauge und 100 Tl. Wasser, läßt diese Mischung dann langsam in eine heiße Lösung von 19 Tl. Aluminiumsulfat in 100 Tl. Wasser fließen, filtriert den Niederschlag, wäscht, preßt und trocknet ihn vorsichtig bei 80—100°. Man kann so auch s a u e r e Farbstoffe in fettlösliche Form überführen. (**D. R. P. 198 278.**)

Über fettlösliche Farben mit Kolophonium als Hauptbestandteil in den sog. Kupplungsfarben oder auch gewinnbar durch Auflösen von basischen Teerfarbstoffen in geschmolzenem Stearin siehe **Farbe und Lack 1920, 146.**

Zum Färben von W a c h s, besonders für k o s m e t i s c h e Zwecke, kommen nach **J. F. Sacher, Farbe und Lack 1912, 262,** für Gelb und Gelbrot, Sudan I und II und Kurkuma, für Rot Alkannin, für Grün Chlorophyll und für Braun eine Mischung der beiden letzteren zur Anwendung. Man löst die Farben zweckmäßig in fetten oder ätherischen Ölen und verrührt die Lösungen in die geschmolzenen Wachsmassen. Wenn man Farbstoffe verwenden will, die in den genannten Lösungsmitteln u n l ö s l i c h sind, wie z. B. basische Farbstoffe oder Körperfarben, so rührt man diese direkt in die geschmolzene Wachsmasse ein, oder fällt die basischen Farbstoffe, um sie in feinverteilter Form abzuscheiden, aus ihren heißen, wässerigen Lösungen mit Ätznatronlauge aus. Arsen-, Antimon- oder Quecksilberfarben dürfen natürlich, wenn das gefärbte Wachs für kosmetische oder für Zwecke der Kerzenfabrikation verwendet werden soll, nicht benützt werden.

Über Wachsfarben und ihre Verwendung ebensowohl auf Holz, als auch auf verputzten Wandflächen usw. siehe **Farbe und Lack 1912, 302.**

Über Wachs, Wachsfarben und Wachsbeizen siehe die kurze, übersichtliche Zusammenstellung in **Farbe und Lack 1912, 73.** Vgl. die Kapitel Holz, Lacke, Firnisse, Anstriche usw.

In **Seifens.-Ztg. 1911, 441** berichtet **Harmsen**, Hamburg, über D e n a t u r i e r u n g von Ölen und Fetten und die Denaturierungsmittel. Vgl. in **Seifens.-Ztg. 1911, 507:** Die einzelnen Denaturierungsmittel wie Terpentinöl, Safrol, Olein, künstliches Wintergrünöl, Werolin usw.

Über ein Krystallviolett als Fett- und Öldenaturierungsmittel siehe **O. Heller, Seifenfabr. 1908, 889.**

Unter den Denaturierungsmitteln von Fetten und Ölen, und zwar Erdöl, Citronellöl, Rosmarinöl, Terpineol, Safrol, künstliches Wintergrünöl, Olein und Nerolin II a, ist letzteres als weiße krystallinische Masse seines durchdringenden Orangenblütengeruches wegen das wirksamste, da nur 10 g zur Denaturierung von 100 kg Rohgewicht der Ware genügen. Rosmarinöl genügt sogar in der Menge von 1 g pro 100 kg Fett. In der Praxis verwendet man übrigens nur die anderen Mittel, von denen man je 200 g auf 100 kg des Fettes braucht, während vom Olein sogar 5 kg und vom Erdöl 1 kg für dieselbe Fettmenge nötig sind. (**Harmsen, Seifens.-Ztg. 38, 441, 478 u. 502.**)

Über Denaturierung von Ölen, besonders Baumwollsaatöl mit R o h p i n o l, das die Anwendung des Öles in der Seifenfabrikation nicht hindert, als Denaturierungsmittel sehr wirksam und praktisch unentfernbar ist, siehe **G. Knigge, Seifenfabr. 1909, 1089.**

Baumwollsaatöl wird am besten durch einen Zusatz von 10—15% Alkalilauge von der Dichte 1,33 denaturiert. (**G. Winterfeld, Chem.-Ztg. 1909, 83.**)

Um T a l g u n g e n i e ß b a r zu machen, bohrt man in jedes Faß mittels eines erhitzten Bohres oder Eisenstabes bis zu 20 Bohrlöcher und verdirbt den Geschmack des Fettes dadurch so gründlich, daß eine weitere Denaturierung sich erübrigt. (**Seifenfabr. 1908, 793.**)

Fetthärtung, Fettsäureabkömmlinge.

374. Literatur und Allgemeines über Fetthärtung.

Fahrion, W., Die Härtung der Fette. Braunschweig 1921. — Klimont, J., Die neueren synthetischen Verfahren der Fettindustrie. 2. Aufl. Leipzig 1922.

Über Fortschritte der technischen Fettchemie im Jahre 1918 siehe **W. Fahrion, Chem. Rev. (Umschau) 1919, 221.**

Eine eingehende Darstellung der Entwicklung der Fetthärtungsverfahren, ebenso wie eine kurze Beschreibung der ihnen vorangegangenen praktisch unbrauchbaren Methoden, der Wasserstoffanlagerung an Fette unter dem Einflusse von Jodwasserstoff und Phosphor oder Chlor und Jod bei höherer Temperatur und Druck, ferner der Behandlung der Ölsäure mit Schwefelsäure zwecks Bildung von Oxystearinsäure und Isoölsäure, schließlich der Reduktion durch Elektrolyse als Übergang zu den katalytischen oder Kontaktverfahren, findet sich als Referat über einen Vortrag von **F. Goldschmidt in Seifenfabr. 32, 718.**

Die Ölhärtungsfrage wird in zahlreichen Aufsätzen in **Seifens.-Ztg. 1912 (S. 657, 714, 737, 918, 977, 1004, 1233 usw.)** und **1913** besprochen. Vgl. **M. Auerbach in Chem.-Ztg. 1913, 297;** ebd. **1914, 392 (Häpke).**

Über die katalytische und sonstige Fetthärtung siehe auch die zusammenfassenden Aufsätze von **W. Siegmund. Hegel bzw. W. Herzog in Seifens.-Ztg. 43, 589** bzw. **514** und **D. Parfüm.-Ztg. 2, 176** u. **248.** — Vgl. **Österr. Chem.-Ztg. 19, 88; Seifens.-Ztg. 1916, 234** u. **257; Chem. Ind. 1914, 661.**

In einer zusammenfassenden Arbeit bespricht **G. Grote in Chem.-Ztg. 1921, 27** die Geschichte der den grundlegenden **Norman-(Crossfield-)**Fetthärtungsverfahren später gefolgten Methoden, beschreibt die Eigenschaften der gehärteten Fette und erörtert deren Hauptverwendungsgebiete in der Nahrungsmittel-, Seifen- und Lederindustrie.

Namentlich die englischen und amerikanischen Patente über Fetthärtung und jene Verfahren überhaupt, die in den einschlägigen Fachwerken nur kurz erwähnt sind, finden sich in einer Arbeit von **H. Kantorowicz in Seifenfabr. 1920, 33, 50 u. 66.**

Die Gewinnung gehärteter Trane beschreibt **C. Grimme in Chem. Rev. 20, 129.** Ebd. findet sich eine Zusammenstellung der Untersuchungs- bzw. Unterscheidungsmethoden von gehärteten Tranen

Über Fetthärtung siehe schließlich das zusammenfassende Referat von **Hegel** bzw. die Angaben von **D. G. Sjöqvist in Parfüm.-Ztg. 2, 141, 159** bzw. **Seifens.-Ztg. 43, 234 u. 257.**

Der Prozeß der Fetthärtung durch Hydrierung läßt sich nur in größtem Maßstabe ausführen und kann daher der deutschen Seifenindustrie nur auf dem Wege der Gründung genossenschaftlicher Unternehmungen unter den kleineren Firmen nutzbar gemacht werden.

Die Versuche, aus der nur für Zwecke der Seifenfabrikation verwendbaren Ölsäure ein festes Material zu gewinnen, liegen weit zurück, erst der neueren Zeit blieb es jedoch vorbehalten, rationelle Verfahren zur Herstellung fester Fette aus Ölsäure aufzufinden.

Die Härtung der Fette, also die Umwandlung der Ölsäure in gesättigte, feste Fettsäuren wurde früher ausschließlich durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure ausgeführt, bei der sich die Elemente des Wassers an die Doppelbindung der Ölsäure anlagern, wodurch Oxystearinsäure entsteht. Die neueren Verfahren sind Hydrierungsverfahren, d. h. man lagert unter dem Einflusse verschiedener katalytisch wirkender Substanzen, besonders fein verteilter Metalle, Wasserstoff an die Doppelbindungen der Ölsäure an und gelangt so durch Umwandlung der relativ wertlosen Ölsäure in befriedigender Weise zu festen Produkten, die für die Kerzen-, Seifen- und Speisefettindustrie hervorragende Bedeutung besitzen.

Die Verfahren der Fetthärtung beruhen demnach auf der Erkenntnis der ungesättigten Natur zahlreicher in den natürlichen Pflanzen- und Tierfetten vorkommenden Säuren vom Typus der flüssigen Ölsäure: $C_{17}H_{33}\cdot COOH$. Diese unterscheidet sich von der dieselbe Zahl Kohlenstoffatome enthaltenden Stearinsäure $C_{17}H_{35}\cdot COOH$, die bei 69,2° schmilzt, durch den Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen, d. h. in ihrem Molekül befindet sich ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatompaar, das leicht z. B. Halogen oder Wasserstoff anlagert, wobei die nunmehr gesättigte Verbindung fest wird. Man vermag so die Ölsäure enthaltenden Naturprodukte von Art des Sesam-, Erdnuß-, Baumwollsaatöl, aber auch die mehrere Doppelbindungen enthaltenden Trane (Clupanodonsäure $C_{17}H_{27}\cdot COOH$) oder das Ricinusöl $[C_{17}H_{32}(OH)(COOH)]$ zu „härten".

Schließlich führt auch die Veresterung der Fettsäuren [814], vgl. [871] zu gehärteten Fetten, da man es in der Hand hat, die Komponenten so zu wählen, daß feste Fette entstehen.

Die direkte Anlagerung von Wasserstoff an ungesättigte Verbindungen, vor allen Fischöle, Trane, auch Ricinus- und Leinöl, kann mit Hilfe des elektrischen Stromes geschehen, wobei von großem Einfluß die Natur der Elektroden (Palladium, Nickel usw.) ist. Ferner gelingt die Hydrierung dieser ungesättigten Verbindungen mit Hilfe von Kontaktsubstanzen (Katalysatoren); so wurden die grundlegenden Versuche **Sabatiers** und **Senderens** im Jahre 1901 mit

frisch reduziertem, fein verteiltem Nickel bei 150—200° C im Autoklaven ausgeführt. Andere Kontaktmittel sind: Kobalt, Kupfer, Eisen, Platinmohr, Palladium, Nickeloxyd und -oxydul.

Die Menge des angelagerten Wasserstoffs steigt mit der Zahl der in den obenerwähnten Säuren vorhandenen Doppelbindungen. Es verbrauchen:

1000 kg	Ölsäure	mit 1 Doppelbindung	7,5 kg	= 85 cbm	H_2	
1000 „	Linolsäure	„ 2 Doppelbindungen	14,2 „	= 170 „	Wasserstoff	
1000 „	Linolensäure	„ 3 „	21,6 „	= 289 „	„	
1000 „	Clupanodonsäure	„ 4 „	29,0 „	= 348 „	„	

Bei den verschiedenen, technisch zur Darstellung von gehärteten Fettprodukten verwendeten Ölen ist die Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff bei

1000 kg	Cocosöl	7,80 cbm	Wasserstoff
1000 „	Talg	33,57 „	„
1000 „	Olivenöl	68,80 „	„
1000 „	Ölsäure	88,80 „	„
1000 „	Mohnöl	143,70 „	„

Dem im Jahre 1901 erteilten Sabatierschen Patent folgte 1902 das erste deutsche Patent „zur Umwandlung ungesättigter Fettsäuren in gesättigte Verbindungen durch Behandlung mit Wasserstoff bei Gegenwart eines als Kontaktsubstanz wirkenden fein verteilten Metalls". (Normann, Herforder Maschinenfabrik, D. R. P. 141 029.) Sowohl in der mechanischen Verteilung der Kontaktsubstanz auf Ton, Bimsstein, Kieselgur wie auch in der Ausgestaltung der Apparatur sind in den letzten Jahren in allen Ländern große Fortschritte zu verzeichnen. Fetthärtungspatente wurden 33 deutsche, 51 englische, 32 amerikanische, 22 französische und 9 belgische erteilt; im ganzen waren 1914 24 Betriebe mit der Härtung von Fetten beschäftigt: in Europa 18, darunter 6 deutsche mit einer Jahresproduktion von über 200 000 t. Beispielsweise hatten die Germaniawerke in Emmerich eine Wochenproduktion von 1000 t Hartfett, das je nach seinem Hydrierungsgrad als Linolith (gehärtetes Leinöl), Krutolin (gehärteter Waltran) usw. im Handel ist.

Die gehärteten Fettprodukte sind im allgemeinen den aus den natürlichen harten Fettsäuren hergestellten Materialien sehr ähnlich. Untereinander sind die gehärteten Fette in chemischer wie physikalischer Hinsicht stark verschieden, werden aber wegen ihrer Billigkeit ohne weiteres in der Seifenindustrie an Stelle von Talg verwendet. 10% des Fettbedarfs der deutschen Seifenindustrie wurden schon vor dem Kriege durch gehärtete Fette gedeckt. Die daraus hergestellten Seifen lösen sich je nach dem Grade der Hydrierung des verwendeten Talges mehr oder weniger in Wasser und zeigen geringere Schaumkraft. Der früher oft wahrnehmbare widerliche Geruch konnte durch geeignete Zusätze oder Vorkehrungen beseitigt werden.

375. Fetthärtungsverfahren: Alkalien, Metalle, Salze.

Ebenso wie Wasserstoff und Halogen angelagert werden, kann die Doppelbindung auch die Elemente des Wassers, mancher Säuren, Ammoniumsalze usw. aufnehmen; auch dann tritt Festigung des flüssigen oder niedrig schmelzenden Ausgangsmateriales ein. Diese Methoden der Fetthärtung wurden vor dem Jahre 1900 vielfach angewandt, doch konnte sich keine dauernd erhalten.

Eine Methode der Umwandlung von Ölsäure in Palmitinsäure gründete sich auch auf die von Varrentrapp 1841 entdeckte Reaktion gemäß der Gleichung

$$C_{18}H_{34}O_2 + 2\,KOH = C_{16}H_{31}KO_2 + C_2H_3KO_2 + H_2\,,$$

also auf die Oxydation der Ölsäure. Das Verfahren wurde, wie Carpenter in Chem. Ind. 1883, 170 beschrieb, eine Zeitlang fabrikmäßig ausgeübt und führte zu einer 95 proz. Ausbeute an fester Fettsäure, sogar bei Anwendung von Ätznatron statt des Ätzkalis dann, wenn man dem Gemisch von Ölsäure und Natronlauge nach Radisson eine gewisse Menge Paraffin zusetzte, das die Zersetzung des Natriumpalmitats, bei den zur Wasserfettabspaltung nötigen hohen Temperaturen (etwa 290°) verhinderte und zugleich mit den Destillationsprodukten zur Verflüchtigung gelangte. Das Verfahren, über das in der Literatur wenig bekannt ist, soll dadurch besonders rentabel gewesen sein, daß der entbundene Wasserstoff als Heizgas verwertet wurde.

Ein Verfahren zur Umwandlung der flüssigen Oleinsäure in starre Palmitinsäure durch Erhitzen der ersteren mit 2,3% Ätzalkali und folgende Zersetzung der gebildeten Seife mittels Mineralsäure, ist in Polyt. Zentr.-Bl. 1868, 77 beschrieben.

Nach C. Friedrich Otto, Seifens.-Ztg. 1912, 1840, gewinnt man geblasenes, eingedicktes Rüböl (das sog. lösliche Ricinusöl des Handels, das dasselbe spez. Gewicht besitzt wie das rohe Ricinusöl) durch Einleiten von Luft in das auf 70° erwärmte Rüböl.

Über eine Art der Fetthärtung durch Überführung flüssiger Fettsäuren in ihre höher schmelzenden, zuweilen festen Ammoniumverbindungen siehe D. R. P. 204 708.

Zur Hydratisierung ungesättigter organischer Säuren, z. B. der Linolsäure, mit einer Jodzahl von 174,0 erhitzt man das mit 40grädiger Natronlauge schwach übersättigte Material im Druckgefäß 3 Stunden auf 270—280°, verdünnt den Kesselinhalt mit Wasser, säuert an und

erhält nach der Isolierung ein zähflüssiges Produkt von der Jodzahl 83,8, entsprechend der quantitativen Umwandlung der doppelt ungesättigten Säure in die einfach gesättigte Verbindung, die sich unter Anlagerung der Wasserionen vollzieht. (D. R. P. 287 660.)

In Dingl. Journ. 160, 472 ist von dem Engländer G. Gwynne ein Apparat beschrieben worden, zum Destillieren der Talg- und Olsäuren in einer Atmosphäre von Wasserdampf, um Produkte zur Kerzenfabrikation zu gewinnen. Er will so feste Fette erhalten haben.

In Dingl. Journ. 144, 396 empfiehlt Caparcioni zur Härtung des Talges Bleizucker zu verwenden, den man dem geschmolzenen Talg in der Menge von 0,7°/₀₀ zusetzt, worauf man noch einige Zeit flüssig erhält und die gehärtete Talgmasse von dem gebildeten geringen Bodensatz abzieht. Ein weiterer Zusatz von 0,015 Tl. pulverisiertem Weihrauch und 1°/₀₀ Terpentinöl hat nur den Zweck, den aus diesem gehärteten Talg bereiteten Kerzen während des Brennens einen besseren Geruch zu verleihen.

Über die Spaltung und gleichzeitige Härtung der Fette durch Erhitzen mit 8—12% Chlorzink auf 150—200° siehe L. Krafft und Tessié du Mottay, Dingl. Journ. 152, 459. Aus 300 Tl. Talg, vom Schmelzpunkt 38°, wurden so nach der folgenden Destillation mit Wasserdampf 250 Tl. Fettsäure erhalten, die bei 45° schmolzen. 2160 Tl. Palmöl von 24° Schmelzpunkt wurden mit 12% Chlorzink behandelt; das Produkt der Verseifung schmolz bei 35° und das Produkt der Destillation bei 45°. 300 Tl. Olsäure wurden mit 12% Chlorzink behandelt, wobei nach der Destillation ein weißes, festes Produkt von 32° Schmelzpunkt erhalten wurde, dessen Gewicht 170 Tl. betrug.

Zur Überführung von Olsäure in feste Fettsäuren behandelt v. Schmidt, Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 445, das Rohmaterial bei 180° mit 10% Chlorzink, wäscht sodann mit verdünnter Säure, kocht mit Wasser aus, entfernt das Wasser und destilliert das Produkt mit überhitztem Wasserdampf. Aus dem Destillat trennt man das Kerzenmaterial von der Olsäure durch Abpressen.

Vgl. D. R. P. 148 062: Erhitzen des mit Schwefelsäure vorbehandelten Öles (Gemisch von Fettsäuren mit Oxystearinsäure) mit 1—10% Zinkstaub. (Chem. Rev. 1904, 100.)

Man erhält z. B. durch Erwärmen von oxydiertem, gereinigtem Rapsöl während einiger Minuten mit Zinkpulver ein graues festes Fett vom Schmelzpunkt 41°, das in seiner chemischen Zusammensetzung unverändert sein dürfte. Ob der Vorgang dieser Härtung eine Hydrogenisation ist oder ob sie ein Analogon der Schmelzpunkterhöhung von Fettstoffen mittels Stearinsäureanilid darstellt, ist nach J. Girard zweifelhaft. (Génie civ. 1907, 9.)

Zur Umwandlung von Olsäure in feste Fettsäuren emulgiert man 100 Tl. der ersteren nach D. R. P. 172 690 mit 10 Tl. 6proz. Formaldehyd, trägt 10—30 Tl. Zinkstaub (entsprechend 0,5—2,5 Tl. Zinkoxyd) in kleinen Portionen ein und schüttet die dicklige Masse in 80° warmes Wasser, um das fein verteilte Metall von dem geschmolzenen Fett zu scheiden; nach dem Erkalten hebt man die Fettschicht ab. Von der Behandlung mit Formaldehydlösung allein nach E. P. 7169/1891 unterscheidet sich das Verfahren dadurch, daß eine erhebliche Schmelzpunktserhöhung erzielt wird.

376. Fetthärtungsverfahren mit Säuren und Oxydationsmitteln.

Nach den ersten Angaben vom Jahre 1850 wurden die Fette (mehrere Arten Cocos- und Palmöl, Knochenfett, Fette aus den Seifenwässern usw.) mit wenig Prozenten Schwefelsäure bei 130° in eisernen Gefäßen erhitzt, alsdann ausgewaschen und der feste Bestandteil in eisernen Destillationsgefäßen bei 260° unter Einleiten von auf 260° überhitztem Dampf in die Fettsubstanz destilliert. Als erwärmendes Medium diente in der einen Fabrik schmelzendes Blei, in der anderen heißer Sand. (Berl. Gew.-Bl. 32, 65. Vgl. Polyt. Zentr.-Bl. 1850, 308.) Vgl. Jahr.-Ber. 1857, 455.

Das übliche Verfahren des Behandelns der Fette mit 3% 66grädiger Schwefelsäure bei 120° führt bei der weiteren Aufarbeitung der gewonnenen festen Elaidinsäure zu einem Verlust an Fettsäuren, durch die durch unrichtige Emulsionierung bewirkte Teerbildung. In D. R. P. 73 271 sind Verfahren und Apparat zur Vermeidung dieses Übelstandes beschrieben.

Vgl. auch die Methode der Palmölhärtung mit Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,8 nach Wilson, Polyt. Zentr.-Bl. 1861, 420.

Über Herstellung fester Fettsäuren aus Olsäure, Rüböl, Olivenöl, Tran, Sonnenblumen- oder Baumwollsamenöl durch Behandlung mit 30—40% gekühlter Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,825 bei etwa 6° siehe D. R. P. 17 264. Die Masse erwärmt sich auf etwa 36° und wird dann mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, worauf man die gebildete Sulfoverbindung der Fettsäure nach Entfernung der glycerin- und schwefelsäurehaltigen Unterlauge mit Wasser auskocht, um die beim Abkühlen sich ausscheidende feste Fettsäure zu erhalten. Sie wird abgepreßt, mit Alkohol oder Benzin gewaschen und destilliert. Dieses bei 70,6° schmelzende Produkt dient zur Herstellung von Kerzen, während die flüssig bleibende Oxyoleinsäure in der Seifenfabrikation oder in der Türkischrotfärberei Verwendung finden kann.

Das Verfahren zur Herstellung von festen Produkten aus Olsäure durch konzentrierte Schwefelsäure unter 20—30° und folgende Vermischung mit großen Wassermengen beschreibt M. David in Chem. Rev. 1904, 100.

Zur Olsäurehärtung behandelt man das in eisernen Kesseln befindliche Fett bei 80—90° mit 20% des je nach der Natur des Fettes auf 5—15% berechneten Quantums 66grädiger Schwefelsäure, steigert die Temperatur durch direkte Feuerung oder Durchleiten eines 150° heißen Dampf-

stromes auf 120°, trägt den Rest der Schwefelsäure ein, erhitzt nun weiter evtl. stundenlang animalische Fette auf 150°, Pflanzenfette etwas niedriger, stellt dann den Dampf ab, pumpt die Masse in einen kupfernen Kessel, wäscht sie dort mit kochendem Wasser aus und verarbeitet in bekannter Weise weiter. (**D. R. P. 116 695.**)

Zur Gewinnung fester Fettsäuren verseift man die Fette mit Alkalien und zerlegt die Seifen mittels konzentrierter Schwefelsäure in solchen Mengen, daß neben der Zersetzung zugleich die Umwandlung der Fettsäure bewirkt wird. Ein Überschuß von 5% über die Spaltungsmenge genügt, um die Ausbeute an festen Fettsäuren um 25% zu steigern. Man erwärmt die Fette unter Rühren mit 4—6% konzentrierter Schwefelsäure und bewirkt so nicht nur die Spaltung, sondern zu gleicher Zeit Anlagerung der Schwefelsäure an die ungesättigte Ölsäure unter Bildung von Stearinschwefelsäure, die beim folgenden Kochen mit Wasser in hochschmelzende Oxystearinsäure und Schwefelsäure zerfällt. (**D. R. P. 188 120.**)

Diese Methode der Behandlung von Fett und Fettsäuren mit 66grädiger Schwefelsäure zum Zwecke der Spaltung des Neutralfettes und der Oxydation der Ölsäure zu Ölschwefelsäure, und zwar bei 90° mit 5%, bei 112° mit 3% Schwefelsäure, in letzterem Falle während 4—5 Stunden Einwirkungsdauer beschreibt **O. Rosauer** in **Österr. Chem.-Ztg. 1905, 99.**

Zur Härtung der Ölsäure behandelt man sie nach der Destillation mit überhitztem Wasserdampf mit 58—66grädiger Schwefelsäure, erhitzt das erhaltene Gemisch von Fettsäuren und Oxystearinsäure in offenen Gefäßen mit 1—10% Zinkstaub auf 100°, zerlegt die gebildeten Zinkseifen mit verdünnter Mineralsäure und preßt schließlich ab. Durch die Vordestillation mit Heißdampf wird das Produkt so weit gereinigt, daß die folgenden Operationen zu einem sehr hellen Produkt führen. (**D. R. P. 148 062.**)

Zur Herstellung fester Fettsäuren behandelt man Olein nach **D. R. P. 166 610** während 10 Stunden bei 60—70° mit 35% konzentrierter Schwefelsäure, wäscht einige Male aus und destilliert das Produkt, das 0,45% gebundener Schwefelsäure enthält, bei 240° und 400 mm Vakuum im Wasserdampfstrom. Das Destillat enthält gegen Ende der Operation 5,3% Kohlenwasserstoffe. Zweckmäßig setzt man den vorbehandelten Fettsäuren vor der Destillation 3,5% Natriumcarbonat zu und erhält so ein helles, fast geruchloses Destillat, das nur 1,2% unverseifbare Substanz enthält.

Dieser Prozeß der Ölhärtung mit Schwefelsäure wurde früher bei Bereitung von Nahrungsmittelfetten viel angewendet, doch besteht der größte Nachteil des Verfahrens darin, daß die erzielte feste Fettsäure im Vergleich zu Stearin- und Palmitinsäure doch noch verhältnismäßig niedrig schmilzt, und daß sich bei dem nicht quantitativ verlaufenden Prozeß ein nicht unbeträchtlicher Teil der flüssigen Fettsäuren in die bei nur 45° schmelzende Isoölsäure verwandelt.

Nach **Tilghman, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1858, 436,** kann man Fette oder Öle durch Einleiten von gasförmiger schwefliger Säure in das auf etwa 285° erhitzte Material während $1^1/_2$ Stunden oder besser, um Zersetzungen zu verhüten, in das 260° heiße Öl während 4 Stunden härter und fester machen. Zur Beseitigung der gebildeten Schwefelverbindungen soll man dem Fett während der Operation etwas Kupferseife zusetzen, doch ist dieser Zusatz bei Verarbeitung neutraler Fette nicht nötig.

Eine einfache Methode der Umwandlung flüssiger Fette in feste wandte **Cambacérès, Journ. f. prakt. Chem. 81, 192,** an. Er behandelte die Fette mehrere Stunden mit heißem, salpetersäurehaltigem Wasser und erhielt durch Verseifung und Destillation der so vorbehandelten Masse ein Produkt, in dem die Menge der flüssigen Bestandteile stark herabgemindert war, während zugleich der Schmelzpunkt der festen Fette höher lag als jener der natürlichen festen Bestandteile in dem ursprünglichen Gemenge. Dieses Verfahren der Härtung flüssiger Fette mit Salpetersäure ist genauer beschrieben in **Dingl. Journ. 168, 454.** Hervorhebenswert ist, daß der Erfinder des Verfahrens behauptet, die Ölsäure des Handels durch etwa dreistündige Behandlung mit etwa 3grädiger verdünnter Salpetersäure vollständig in den festen Zustand überführen zu können, wobei jedoch die Gegenwart von etwas Eisen Bedingung ist.

Die je nach der Konzentration langsame oder energische Oxydation der Fette durch Salpetersäure hat wenig technisches Interesse. Es bilden sich dabei aus allen Glyceriden der Ölsäuren hydroxylierte Säuren, zuletzt Nitroderivate. Aus Lein- und Ricinusöl erhält man mit rauchender Salpetersäure sog. nitrierte Öle; praktisch verwendet man in diesem Falle ein Gemenge von 2 Tl. Schwefel- und 1 Tl. Salpetersäure.

Auch die Behandlung der Ölsäure oder des geschmolzenen Talges mit salpetrigen Dämpfen, wie man sie durch Erhitzen von Bleinitrat und Kupferoxyd gewinnt, führt zu einem härteren, festen Produkt, das früher als Kerzenmaterial diente. (**Polyt. Zentr.-Bl. 1854, 889** und **1859, 1088.**)

Salpetrige Säure verwandelt freie Ölsäure und Glyceride von Ölsäuren in Trielaidin. Diese „Elaidinprobe" wird in der Fettanalyse allgemein zur Untersuchung der verschiedenen Ölsorten verwendet. Die Einwirkungsart der salpetrigen Säure hängt von der Innigkeit der Mischung, dem Alter des Öles usw. ab.

Zur Gewinnung fester Präparate aus Transäuren verseift man Lebertran oder andere Fischöle nach vorhergehender Oxydation, behandelt das Produkt dann mit milden Oxydationsmitteln oder mit Tierkohle und führt diese Produkte in schwerlösliche Erdalkali- oder Schwermetallsalze über. (**D. R. P. 335 911** und **341 271.**)

377. Fetthärtung auf elektrolytischem Wege.

Zur Umwandlung von Ölsäure in feste Fettsäuren setzt man dem flüssigen, erkalteten Fett nach D. R. P. 126 446 nach und nach in kleinen Mengen höchst konzentrierte Schwefelsäure zu, gießt das sulfierte Gemenge in die 5—6fache Menge Wassers und elektrolysiert die Emulsion, während man sie zu gleicher Zeit bei einem Druck von 3—5 Atmosphären erhitzt. Nach einiger Zeit ist die Verseifung vollendet, die Fettsäure schwimmt an der Oberfläche, das Glycerin und die Schwefelsäure verbleiben in der Mutterlauge. Wenn Ölsäure zur Verwendung gekommen war, so ist diese zum größten Teil in feste Fettsäure übergeführt, die man wie üblich auf Stearin verarbeitet. Nach Zusatz D. R. P. 132 223 mischt man flüssiges Fett und Schwefelsäure von vornherein schon bei 80°, um die Reaktion einzuleiten; der H_2SO_4-Zusatz läßt sich dann auf 6% herabmindern.

Zur Herstellung von gesättigten Fettsäuren und deren Estern elektrolysiert man die ungesättigten Säuren, z. B. 25 Tl. Oleinsäure gelöst in 20° Sprit und 25 Tl. Wasser, unter Zusatz von 30proz. Schwefelsäure (5—10 Tl.) mit Kathoden aus platiniertem Platin und indifferenten Anoden bei einer Dichte von 1 Amp. pro qm, Temperatur 20—50° und Spannung 4—6 Volt unter jeweiligem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Nach etwa 7 Amp.-Stunden fällt beim Abkühlen die gesamte Ölsäuremenge als Stearinsäure gemengt mit etwas Ester aus. (D. R. P. 187 788.) Nach dem Zusatzpatent ersetzt man die Kathoden aus platiniertem Platin durch andere, mit einer metallischen, katalytisch wirksamen Schicht überzogenen Kathode und setzt die Stromdichte entsprechend herab. (D. R. P. 189 332.)

Zur Reduktion der Ölsäure zu Stearinsäure auf elektrolytischem Wege, allerdings nur mit einer Stromausbeute von etwa 12%, arbeitet man in schwach salzsaurer, alkoholischer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure als Anodenflüssigkeit, Nickeldrahtnetzkathode und Kohlenanode mit 20 Volt Spannung und 1 Amp. Stromstärke. (J. Petersen, Zeitschr. f. Elektrochem. 1905, 549.)

Zur Umwandlung von Ölsäure in Stearinsäure verfährt man nach einem Referat in Pharm. Zentrh. 1911, 58 folgendermaßen: Man löst 50 Vol.-Tl. Öl- oder Erukasäure in 250 Vol.-Tl. starkem Spiritus, fügt 5—10 Vol.-Tl. 30proz. Schwefelsäure oder 20proz. Salzsäure hinzu und elektrolysiert mit einer Platinkathode bei 5 Amp. Stromdichte pro qcm und 4—5 Volt Spannung zwischen 20 und 50°. Man kann auf diese Weise 1 kg Ölsäure mit 7 Amp.-Stunden vollständig zu Stearinsäure reduzieren. Bei Verwendung einer mit Palladiumschwarz überzogenen Palladiumelektrode und einer Dichte von 100—500 Amp. pro qcm werden zur Reduktion derselben Ölsäuremenge 300 Amp.-Stunden verbraucht, während bei einer nickelschwammfreien Nickelkathode bei 300 Amp.-Stunden sogar nur 330 g Ölsäure umgewandelt wurden.

Nach D. R. P. 247 454 mischt man 280 g Oleinsäure oder Olivenöl mit 2—3 Mol. 95proz. Schwefelsäure, wobei die Temperatur nicht über +5° steigen darf, wäscht die Masse nach 24stündigem Stehen mit eiskaltem Wasser, löst sie in 400 g kochenden Wassers und benützt die erhaltene Lösung als Katholyt. Von ihm durch ein Diaphragma getrennt befindet sich an der Anode 30proz. Schwefelsäure, als Elektroden dienen Bleiplatten. Man erhält bei einer Dichte von 0,25—1,00 Amp. 60—70% Ausbeute an Stearinsäure, die man bei Wiederholung der Sulfierung und durch abermalige Elektrolyse auf 98% steigern kann. Die Sulfosäuren lassen sich auf diesem Wege mit billigen Bleikathoden leicht, ohne in alkoholischer Lösung arbeiten zu müssen, und ohne daß Bildung von Fettsäureestern stattfände, reduzieren.

Siehe auch das Verfahren zur Hydrolisierung von Tran durch elektrische Behandlung der Reaktionsstoffe zwischen massiven, porösen oder durchlöcherten Elektroden nach D. R. P. 304 479.

Auch durch Einwirkung elektrischer Glimmentladung auf eine äußerst fein verteilte bewegte Ölsäureschicht vermag man an ungesättigte Fettsäuren Wasserstoff anzulagern und ein Produkt von höherem Schmelzpunkt zu erhalten. Eine ruhende Ölsäureschicht wird leicht in harzartige Körper verwandelt, auch beeinflussen Gasdruck und Temperatur die Ausbeute des verwendbaren Produktes wesentlich. Man erhält zwischen parallel in geringem Abstand angeordneten, durch Glasplatten (zur Vermeidung des Kurzschlusses) getrennten Metallplatten zunächst etwa 20% Stearinsäure, die man entfernt und durch reine Ölsäure ersetzt, worauf das Gemisch nochmals, jedoch nicht öfter, behandelt wird, da sonst durch Bildung von Kondensationsprodukten der Gehalt des Öles an härtbarer Ölsäure vermindert wird. (D. R. P. 167 107.)

Vgl.: Überführung ungesättigter Fettsäuren und deren Glyceride in gesättigte Verbindungen mittels Wasserstoffs bei Gegenwart eines Kontaktmetalles unter dem Einflusse elektrischer Glimmentladungen. (D. R. P. 266 662.)

378. Ölhydrierung mit Katalysatoren allgemein, Wasserstoffvorbehandlung, Vorrichtungen.

Die Umwandlung der flüssigen Ölsäure in feste, wertvolle Produkte durch Hydrierung wird nach zwei Reihen von Verfahren bewirkt: nach der ersten Methode von Sabatier und Senderens bedient man sich bei der Hydrierung mit Wasserstoff des Nickels, Nickeloxydes oder anderer Schwermetalloxyde als Katalysatoren bei Temperaturen über 100°, bei der zweiten Gruppe der Verfahren geht man vom Palladium und Platin als Katalysator aus und arbeitet unter einem Druck von 2—3 Atm. Den größten Erfolg hat bis jetzt das Nickelverfahren zu verzeichnen, doch ist nach O. Sachs, Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, 788, Palladium das geeignetste Metall, dann folgen Platin, Nickel und seine Salze, Kobalt, Kupfer und Eisen.

In Deutschland erkannte man den Wert der Fetthärtung erst spät, obwohl die Fett verarbeitenden Industrien mit großen Schwierigkeiten zu kämpfen hatten, da der Konsum an Festfetten sehr stark anstieg und andererseits die Rohmaterialien immer knapper wurden. In England kam die erste Anlage zur Fetthydrierung schon 1906 in Betrieb.

Den Grund zu den heutigen Prozessen der Ölhydrierung legten die Arbeiten **Sabatiers** und **Senderens**, dessen deutsches Patent vom Jahre 1901 die Reduktion organischer Körper durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickelkatalysatoren schützte. **Normann** verwendete dann an Stelle des Wasserstoffes Wassergas und **Day** führte Palladiumschwarz, Platinschwamm, Zinkstaub, Fullererde und andere Tone als Katalysatoren ein. **Schwoerer**, **Bedford** sowie **Erdmann** arbeiteten mit verdampftem oder zerstäubtem Ölmaterial, und schließlich waren es die vereinigten chemischen Werke **Kaysers**, dann auch **H. Schlinck & Co.**, sowie **Ellis**, die sich um die Ausbauung des Verfahrens und die lukrative Ausführung der Nebenprozesse, z. B. der billigen Wasserstoffherstellung, und um die Einführung der gehärteten Fette großes Verdienst erwarben.

Über die historische Entwicklung der Fetthärtungsverfahren [**Sabatier und Senderens** (1901), **Normann** (1902), **Bedford** (1906), **Ipatiew** (1906—1907), **Fokin** (1906), **Paal** und **Roth** (1909), **Wilbuschewitsch** (1910), **Skita** (1909, 1912), **Brochat** (1914), **Marcusson und Meyerheim** (1914)] berichtet **N. Schoorl** in **Seifens.-Ztg. 48, 687, 708 u. 725.** — Vgl. die Übersicht der deutschen Reichspatente auf dem Gebiete der katalytischen Fetthärtung (1902—1916) von **M. B. Margosches**, **ebd. S. 880 u. 898.**

Als Rohstoffe dienen sämtliche flüssigen Fette wie Raps-, Ricinus-, Cotton-, Leinöl u. dgl., aber auch Trane und Fischöle, aus denen, soweit es möglich ist, geruch- und geschmacklose Produkte erzeugt werden. Andererseits sehr reiner Wasserstoff, dessen Ersatz bei Ausführung der Fetthärtungs-Hydrierungsprozesse durch Wassergas oder Koksofengas aus einer Anzahl überzeugender Gründe, die **H. Walter** in **Seifens.-Ztg. 40, 4** bespricht, heute noch nicht möglich ist. Besonders schwerwiegend ist die Tatsache der Katalysator-Vergiftung durch unreines Wassergas vgl. **Bd. I [389]**. Die zu härtenden Fette können ihrerseits durch Seifebildung die Ursache von Minderungen der katalytischen Eigenschaften von Metallüberträgern sein. Durch Zusatz kleiner Mengen von Mono- oder Diglyceriden von Fettsäuren zu dem zu härtenden Öl wird die Vergiftung des Nickelkatalysators durch Seifenbildung verhindert, da die niedrigen Glyceride sich mit den freien und mit den entstehenden Fettsäuren verbinden. Dementsprechend kann man auch Gemische von freien Fettsäuren und Mono- oder Diglyceriden direkt hydrogenisieren. **(E. P. 162 382.)**

Zur Reinigung des Wasserstoffgases wird in **Ö. P. 55 438** vorgeschlagen seine Begleitstoffe durch Anwendung flüssiger Luft in fester Form auszuscheiden. Da die Verunreinigungen im festen Zustande keine Dampftension besitzen, entweicht der Wasserstoff bei der folgenden Entspannung als völlig reines Gas. Vgl. **Bd. IV [179]**.

Nach **D. R. P. 301 364** kann man die Wirksamkeit des Wasserstoffes in Fetthärtungs- oder anderen Hydrierungsverfahren dadurch erhöhen, daß man ihm etwa 2% Luft, Sauerstoff oder solche Stoffe beimengt, die mit dem Wasserstoff zum Teil reagieren, wenn man das Gasgemisch über einen Aktivierungskatalysator leitet.

Die technische Apparatur beim Fetthärtungsprozeß bespricht **J. Klimont** in **Chem. Apparatur 8, 25 u. 39.**

Vorrichtungen und besondere Apparatanordnungen sind in zahlreichen Patenten beschrieben (siehe z. B. **D. R. P. 199 909, 325 621, A. P. 1 157 993, 1 026 156** usw.)

Zur kontinuierlichen Herstellung fester Fette aus Ölen durch Hydrierung bedient man sich z. B. einer Schleuder, an deren durchlochter Wandung die Kontaktsubstanz angeordnet ist, so daß beim gemeinsamen Durchschleudern von Öl und Wasserstoff die Sättigung des Öles mit Wasserstoff erfolgt. **(D. R. P. 252 320.)**

1910 wurde die Methode von **Testrup** und **Wollbuschowitz** zuerst angewendet, nach der der Katalysator mit dem Öl vermischt in einen Raum gespritzt wurde, in dem Wasserstoff unter erhöhtem Druck vorhanden war.

Ein Apparat zum Hydrogenisieren der Öle bei höherer Temperatur ohne Überdruck beschreibt **J. Klimont** in **Chem.-Ztg. 1922, 275.** — S. auch die folgenden Kapitel z. B. **[380]**.

379. Edelmetallkatalysatoren. — Katalysatormetallrückgewinnung.

Über Kontaktstoffe für chemische Reaktionen allgemein siehe **Bd. I**: Abschnitt „Kolloidale Stoffe und Metalle“.

Die Verwendung der Edelmetallkatalysatoren war der hohen Kosten wegen eine Zeitlang zurückgedrängt, doch scheint es, als würden sie neuerdings wieder in den Vordergrund treten. Untersuchungsresultate über die katalytische Reduktion von Fetten mit Palladium bringt **A. Skita** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1920, 72.**

Zur Ausführung der Fetthärtung mit Edelmetallkatalysatoren **(Bd. I [379])** verfährt man im allgemeinen in der Weise **(D. R. P. 236 488)**, daß man z. B. 1000 kg Ricinusöl oder Ölsäure mit 1 kg eines 1% Palladium enthaltenden Katalysators (z. B. auf Holzmehl oder Kieselgur niedergeschlagenes Palladium) in einem gasdicht schließenden Druckkessel verrührt, unter 2—3 Atm. Druck Wasserstoff einleitet und zugleich auf etwa 80° erhitzt. Wenn das Manometer Druckabnahme und damit Wasserstoffaufnahme seitens des Öles anzeigt, leitet man bermals Wasserstofa

ein bis schließlich der Druck konstant bleibt. Schließlich filtriert man den Kesselinhalt durch heizbare Filterpressen und verwendet den in der Presse zurückbleibenden Katalysator zu einer neuen Operation. Nach dem Zusatzpatent verwendet man an Stelle des Palladiums Platin, Platinmetalle oder deren Hydroxydule in Form von Niederschlägen auf indifferenten Stoffen, und zwar in der Menge von 1 Tl. des 2proz. Katalysators auf 1000 Tl. Ricinusöl. Unter 2—3 Atm. Druck erhält man so bei 80°, wenn genügend Wasserstoff aufgenommen wurde, nach der Trennung des Produktes vom Katalysator in einer heizbaren Filterpresse ein hartes, talgartiges oder spröde pulverisierbares Fett. **(D. R. P. 256 500.)** Vgl. **Holde, Techn. Rundsch. 1912, Nr. 32.**

1 Tl. Palladium genügt für 100 000 Tl. Fett oder ungesättigter Fettsäure, wenn man Katalysatorgifte, namentlich Schwefel und seine Verbindungen, nach Möglichkeit ausschließt. Auf diese Weise wurden Ricinusöl, ferner Öl-, Leinöl-, Sojabohnenöl-, Ricinusöl- und Tranölsäure reduziert. Man verarbeitet z. B. nach **D. R. P. 260 885** 1000 kg Ricinusöl oder Ölsäure, denen man 34 g trocknes Palladiumchlorürpulver (gleich 20 g Palladium) oder 140 g Platinchlorür (100 g Platin) oder 172 g Platinchlorid oder 230 g Platinchloridchlorwasserstoffsäure, jeweils ohne oder mit Beigabe der äquivalenten Menge wasserfreier Soda zusetzt unter Wasserstoffdruck von 2—3 Atm. bei 80°.

Nach einem anderen Verfahren verwendet man das Palladium nicht als schwer herstellbares und dann wieder schwer ohne Verlust rückgewinnbares Pulver, sondern als Schnitzel oder als zusammenhängenden Überzug auf Körpern aus anderen Stoffen. Das nach der Reaktion leicht wieder entfernbare Kontaktmaterial wird dann durch einfaches Ausglühen wieder aufgefrischt. **(D. R. P. 272 340.)**

Die Verwendung dieser katalytisch wirkenden, fein verteilten Edelmetalle auch in saurer Lösung steht nach **D. R. P. 230 724** nichts im Wege, wenn man Palladiumchlorür bei Gegenwart von Schutzkolloiden (Leim, Gummi arabicum) als Wasserstoffüberträger benützt. Auf diese Weise läßt sich das Anwendungsgebiet dieser Katalysatoren über die Reduktion der ungesättigten Fettsäuren hinaus auch auf andere Reihen organischer Körper erweitern. Man kann z. B. auf diese Weise Azofarbstoffe entfärben und Nitrile zu Aminen reduzieren. Es hat sich nun herausgestellt, daß überhaupt kein Lösungsmittel nötig ist und die Hydrierung z. B. von Japantran, wenn man ihn mit kleinen Mengen arabischem Gummi emulgiert, auch ohne Salzsäure vor sich geht. In einem stählernen Rührautoklaven mit Glaseinsatz erhält man so bei 70—90° Reduktionstemperatur und einer Reduktionsdauer von 7—10 Stunden aus den verschiedensten Ölen Fette vom Schmelzpunkt 48—55° und einer von 100—188 auf 0—30 herabgeminderten Jodzahl. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1919, 305.)**

Über Reduktion von Fetten und ungesättigten Fettsäuren mit Wasserstoff bei etwa 100° unter vermindertem Druck und bei Gegenwart von fein verteiltem Platin oder von Platinsalzen siehe **A. P. 1 023 753, E. P. 18 642** und **20 329/1911, F. P. 434 927** u. a.

Osmium wirkt (ebenso wie Nickel **[380]**) nur in metallischer Form als Wasserstoffüberträger und Fetthärtungskatalysator, da Öl allein auch ohne Wasserstoff das zugesetzte Osmiumtetroxyd nicht zum Dioxyd, sondern zum Metall reduziert. **(W. Normann und F. Schick, Arch. d. Pharm. 252, 208.)**

Die in diesen Fällen und auch bei anderen Verfahren verwendeten Katalysatoren (Nickel-, Eisen- oder Kupfersalze) werden nach **A. P. 1 022 347** aus den fetten Gemischen in der Weise wiedergewonnen, daß man diese mit Benzin extrahiert, den Rückstand verseift, die auf der Oberfläche schwimmenden Fettsäuren abschöpft und die vom Öl befreite Masse nunmehr, wenn es sich um unedle Metalle handelt, mit Soda erhitzt, um jene in Form ihrer kohlensauren Salze zu erhalten, die dann durch Erhitzen in Oxyde und weiter durch Reduktion wieder in fein verteilte Metalle übergeführt werden.

Um Fette und Öle von metallhaltigen Verunreinigungen zu befreien, behandelt man sie mit wässerigen Lösungen niederer organisch-aliphatischer Säuren, die wie Milch-, Oxal-, Wein- oder Citronensäure mit Metallverbindungen lösliche Komplexsalze zu bilden vermögen. Ebenso eignen sich auch die höheren freien Fettsäuren, z. B. Stearin-, Palmitin- und Ölsäure, besonders wenn man in der Wärme arbeitet, zu dieser Art der Reinigung gehärteter Fette. In einzelnen Fällen tritt, besonders wenn man gleichzeitig Luft oder reduzierende Gase einleitet, zugleich Geruchs- oder Geschmacksverbesserung der Öle oder Fette ein, so daß sie zu Genußzwecken dienen können. Auch bei der Entfettung der Putzwolle bzw. des aus ihr gewonnenen Vaselin- oder Maisöles vermag man die Metallstoffe nach diesem Verfahren zu entfernen. **(D. R. P. 309 157, 309 275** und **309 276.)**

Das bei der Fetthärtung gewonnene Katalysatorfett wird nach **Norw. P. 33 595** verseift worauf man die Seife in wässerigem Alkohol löst und die Lösung getrennt vom Rückstand verarbeitet.

380. Metalloidische und Unedelmetallkatalysatoren. — Nickelüberträgerwiederbelebung.

Metalloidische Überträger haben keine Bedeutung erlangt. So mischt man z. B. die zu härtenden Öle nach einem derartigen Verfahren mit reinem Kohle- oder Carbidpulver, erhitzt sodann und leitet das Gemenge mit Wasserstoff über Kontaktstoffe. Der Zusatz des reinen Kohlenpulvers vor der Hydrierung bewirkt, daß diese schneller vor sich geht und evtl. auftretende Zer-

setzungsprodukte von der Kohle sofort unschädlich gemacht werden. Ebenso wirkt die Kohle als schneller Überträger des Wasserstoffes. Nach beendeter Hydrierung entfernt man das Kohlepulver auf übliche Weise durch Filtration. **(D. R. P. Anm. F. 37 341, Kl. 12 q.)**

Man soll sich ferner bei der Fetthärtung auch des billig herstellbaren Bors als **Katalysator** bedienen können, dessen Wirkungsweise vermutlich auf der Zwischenbildung von Borwasserstoff beruht, den man ebenso, wie auch das Aluminiumborid und andere Metallverbindungen des Bors für denselben Zweck verwenden kann. Es gelingt so bei bestimmter Temperatur, Druck, Dauer der Umsetzung und Menge des Bors Baumwollsamenöl, aber auch ungesättigte Alkohole, Aldehyde, Ketone usw. zu hydrieren. **(D. R. P. Anm. Sch. 41 408, Kl. 12 o.)**

Von Wert sind nur die Metallpulver-Kontaktstoffe, besonders jene der Eisengruppe, und unter ihnen vornehmlich das Nickel (grundlegendes **D. R. P. 141 029.)**

Eine umfassende Arbeit von **L. Ubbelohde** und **Th. Svanoe** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 32, 257, 269** u. **276** enthält die Untersuchungsergebnisse über systematische Härtungsversuche nach dem modernen technischen Fetthärtungsverfahren mit Nickel als Katalysator und bildet eine völlige Monographie für das Gebiet, basierend auf den neuesten Grundlagen.

In **Seifens.-Ztg. 41, 495** teilt **H. Schönfeld** analytische Methoden zur Bestimmung des Nickels in Fetten mit.

Nach **D. R. P. Anm. W. 37 440, Kl. 23 d (E. P. 72/1912)** (Arbeitsweise der Bremen-Besigheimer Ölwerke) verfährt man in der Weise, daß man das fein verteilte pyrophore Metall (vgl. **E. P. 15 439/1911)** mit einem Teil des zu hydrierenden Öles zu einer zähflüssigen Emulsion verreibt und diese im Gemenge mit dem Rest des zu hydrierenden Öles durch Streudüsen in einen Autoklaven spritzt, in den Wasserstoffgas unter einem Druck von 9 Atm. eingeführt wird.

Nach einem anderen Verfahren verfährt man zur Hydrierung ungesättigter Fettsäuren oder deren Ester in der Weise, daß man die Öle im Wasserstoffstrom zerstäubt dem feinverteilten Nickel zuführt und die gesättigten Verbindungen im Maße ihrer Entstehung abführt. Es findet so im kontinuierlichen Verfahren quantitative Wasserstoffaddition statt, ohne daß unerwünschte Zersetzungen eintreten. **(D. R. P. 211 669.)**

Andere auf ähnlichen Grundlagen beruhende Härtungsverfahren sind in **E. P. 7242/1910, 30 282/1910, 7726/1910, 18 969/1910** und **5188/1911** beschrieben.

Zur Erzeugung von Schweinefettersatz härtet man Baumwollsamenöl mit Wasserstoff unter Benützung drahtförmigen Nickels, vernickelten Kupfers oder Palladiums, wobei der Draht nach Art einer Spule in einer Kammer gewickelt ist, in der Öl und Wasserstoff zusammentreffen. Dieses Gemisch wird bei der Drehung der Spule in innige Berührung mit dem Katalysator gebracht. **(A. P. 1 114 963.)**

Nach **E. P. 162 370** hydrogenisiert man Öle in mit aktivierter Nickelwolle gefüllten Kesseln. Diese Aktivierung geschieht in der Weise, daß man das Nickelmaterial in Salpetersäure löst, das Salz röstet und das Oxyd im Wasserstoffstrom reduziert. Zur Erneuerung des Katalysators wäscht man ihn zwecks Entfernung der Seifen mit heißem Öl und dann mit einem Öllösungsmittel und erhitzt ihn abermals im Wasserstoffstrom.

Nach **A. Brochet** arbeitet man zur Hydrogenisierung von Fetten mit Wasserstoff unter dem Einflusse unedler Metalle in der Weise, daß man das flüssige oder geschmolzene Ausgangsmaterial mit Nickel neben Eisen oder Kobalt unter starkem Rühren bei gewöhnlichem Druck oder höchstens bei einem Druck von 10—15 kg auf den Quadratzentimeter behandelt und Temperaturen wählt, die bei der Arbeit in Lösungsmitteln etwa 20° unter dem Siedepunkt des Lösungsmittels, jedenfalls aber niedriger liegen, als bei der Arbeit nach dem Verfahren von **Sabatier** und **Senderens**. In **Bull. Soc. Chim. 4, 15** u. **554** erörtert der Verfasser eingehend die Vorzüge des Verfahrens, bei dem man mit Katalysatormengen von 0,5% der Reaktionsmasse ausreicht.

Mit höheren Drucken von wenigstens 30, besser über 50 Atm. vermag man sogar mit Eisen als Katalysator schon bei 120° und hoher Geschwindigkeit, im Dauerbetrieb die Wasserstoffanlagerung an die höheren Fettsäuren zu erzielen (mit Nickelkatalysatoren sogar schon bei 80°) und erhält so nebenproduktfreie Hartfette, die sich für die Herstellung von Speisefetten eignen. Nach der Zusatzpatent-Anmeldung erhält man den metallischen Katalysator in besonders wirksamer Form, wenn man die Reduktion der Metallverbindung im Hochdruckgefäß selbst, mittels Wasserstoffs unter hohem Druck bewirkt, da auf diese Weise die Berührung des frisch gebildeten Katalysators mit Luft ausgeschlossen ist. **(D. R. P. Anm. B. 73 304** und **73 697, Kl. 23 d.)**

Ein Apparat zur Ausführung des Wasserstoff-Kontaktverfahrens mit Kupfer, Eisen, Nickel oder einer anderen beliebigen Kontaktsubstanz ist in **Ö. P. 66 490** beschrieben.

Nach einem anderen Verfahren verwendet man als Katalysator, z. B. zur Fetthärtung, ein Gemenge von Nickel, Eisen, Kobalt oder Kupfer mit Sauerstoffverbindungen der Erdmetalle einschließlich der seltenen Erden, sowie des Berylliums und des Magnesiums bzw. mit Schwermetalloxydverbindungen von Art des Titans, Urans, Mangans, Vanadins, Niobs oder Tantals, die man zweckmäßig durch Fällung oder Erhitzung der Salzgemische niederschlägt. Bei Herstellung dieser Kontaktmassen kann man außer dem katalysierenden Metall und den aktivierenden Sauerstoffverbindungen noch Alkalimetallverbindungen zusetzen und unter erhöhtem Druck arbeiten. Die Katalysatoren wirken schon weit unter 180° mit genügender Geschwindigkeit. **(D. R. P. 307 580** und **307 989.)**

Über Ölhärtung ohne Überdruck unter Verwendung von Nickel und seinen Verbindungen siehe **Journ. f. prakt. Chem. 1915, 442.**

Weitere Beiträge zur Kenntnis der Fetthärtung durch Wasserstoffanlagerung mittels Nickels liefert **G. Frerichs** in **Arch. d. Pharm. 253, 512** u. **561.**

Zur Wiederbelebung unwirksam gewordener Fetthärtungs-Nickelkatalysatoren kocht man die noch fetthaltigen Massen mit verdünnter Alkohol- oder Alkalilösung, wäscht das Alkalisulfat heraus und reduziert die Metallmasse zwecks völliger Entfernung der organischen Reste im Wasserstoffstrom derart, daß der Temperaturaufstieg innerhalb 4—5 Stunden pro Stunde um 150° fortschreitend 650° nicht überschreitet. Es wird dadurch die Umhüllung der Nickelteilchen mit Kohle vermieden. **(D. R. P. 314 685.)**

Zur Wiederbelebung unwirksam gewordener Fetthärtungskatalysatoren kocht man diese bis zur Lösung des vorhandenen Katalysatormetalles mit Säure aus, schlägt das gelöste Metall mit Alkali nieder, wäscht den Niederschlag gründlich und reduziert ihn unter sehr langsamem Temperaturanstieg, der pro Stunde 150° nicht überschreiten soll, im Wasserstoffstrom innerhalb 4—5 Stunden bei einer Schlußtemperatur von 650°. **(D. R. P. 324 580.)**

Ein Verfahren zur Wiedergewinnung von Nickelkatalysatoren durch Behandlung des Metalles mit Lösungsmitteln, folgendes Erhitzen an der Luft, Trocknen und Reduzieren ist auch in **Norw. P. 31 660** beschrieben.

Zur Wiederbelebung von Wasserstoffanlagerungskatalysatoren kocht man die Masse ohne vorherige Entfernung der organischen Substanz mit Säure aus, filtriert, fällt im Filtrat mit Soda das Metallhydroxyd und reduziert dieses wie üblich wieder zum Metall. **(Norw. P. 33 928.)**

381. Nickel-(Eisenmetall-)oxyd-Katalysatoren.

Nach dem grundlegenden **D. R. P. 141 029** verwendet man zur Umwandlung ungesättigter Fettsäuren in gesättigte Verbindungen als Katalysatoren feinverteilte Metalle. Von Metallsalzen oder -verbindungen ist im Patentanspruch nicht die Rede. Diese Tatsache gab in der Folge Anlaß zu ausgedehnten Versuchen und Kontroversen über die Wirkungsweise der Katalysatoren aus reinen Metallpulvern und aus Metallsalzen und -verbindungen.

Nach Versuchen von **W. Siegmund** und **W. Suida** verläuft die unter gewöhnlichem Druck mit Nickeloxydul oder Nickelcarbonat und Nickelformiat bewirkte Fetthärtung wesentlich schneller als mit metallischem Nickel und ebenso konstatierte auch **E. Erdmann** im Gegensatz zu **Bartels** und **Meigen,** daß Nickeloxyde ungesättigte Fette und Fettsäuren unter gewöhnlichem Druck mit Wasserstoff sehr leicht zur Reaktion bringen. Die Annahme, daß vorher eine Reduktion der Verbindungen zu Metall stattfindet, erscheint demnach irrtümlich und viel wahrscheinlicher ist es, daß sich primär ein Nickeloxydhydrür bildet, das die Reaktion bewirkt. **(Journ. f. prakt. Chem. 91, 442** bzw. **469** bzw. **ebd. 89, 290.)**

Die Nickeloxyde zeichnen sich gegenüber dem metallischen Nickel als Reduktionskatalysatoren durch ihre geringe Empfindlichkeit gegen Luft, Spuren von Chlor, schwefelhaltige Gase oder sonstige Gifte aus und besitzen ferner schon bei gewöhnlichem Druck eine vorzügliche reduktionskatalytische Wirkung und höhere Hydrogenisationsgeschwindigkeit als das Metall. Besonders das Nickelsuboxyd, in das sich alle anderen Oxyde bei höherer Temperatur nach **F. Bedford** und **E. Erdmann** verwandeln, bewirkt die Wasserstoffanlagerung schon bei 180—200° gegenüber der beim Arbeiten mit anderen Nickeloxyden nötigen Temperatur von 250°. Ein gebrauchter Nickeloxydkatalysator enthält stets Suboxyd und wirkt daher stärker aktiv, als ein frischer. Stark voluminöses Nickeloxydul beschleunigt ebenfalls die Hydrogenisationsgeschwindigkeit, ebenso wie geringe Mengen anderer Metalloxyde die Aktivität der Nickeloxyde verstärken. Nickeloxyde bilden sich auch aus organischen Nickelsalzen, z. B. Nickelsuboxyd aus Nickelformiat bei 210°. Diese organischen Nickelsalze wirken nicht direkt als Katalysatoren, doch werden sie in dem erhitzten Öl, sobald eine bestimmte Temperatur erreicht ist, durch den Wasserstoff zersetzt, wobei sich Nickeloxyde und bei höherer Temperatur auch Nickelmetall bilden. Erstere wirken dann katalytisch. Wie das Nickelformiat verhalten sich auch sein Acetat, Oleat und Linoleat. **(Journ. f. prakt. Chem. 87, 425.)**

Siehe dagegen die Ansicht von **W. Meigen,** der diese Auffassung, daß bei der Fetthärtung mit Nickeloxyd ein Nickelsuboxyd gebildet wird, ebensowenig gerechtfertigt hält, wie **Erdmanns** Theorie der Bildung von Nickeloxydhydrüren während des Vorganges der Fetthärtung. **(Journ. f. prakt. Chem. 92, 390.)**

Zur Darstellung gesättigter Fettsäuren und deren Glyceriden durch Wasserstoffanlagerung an die entsprechenden ungesättigten Verbindungen verwendet man feinverteiltes Metalloxyd und arbeitet z. B. in der Weise, daß man in ein Gemenge von 50 l Leinöl mit der Jodzahl 178 und 0,5 kg feinem Nickeloxyd oder -oxydul, das sich in einem Quarzgefäß befindet, bei 255° einen kräftigen Wasserstoffstrom einleitet. Von Zeit zu Zeit prüft man den Erstarrungspunkt von Proben und findet, daß er nach etwa 9 Stunden 62° beträgt und daß zugleich die Jodzahl auf 0,3, also praktisch auf 0, gesunken ist, während metallisches Nickel im Parallelversuch nach $5^1/_2$ Stunden das Leinöl überhaupt nicht angreift. Statt des Nickeloxydes kann man auch Kobalt- oder Kupferoxyd, mit weniger gutem Erfolge Eisenoxydul als voluminöse, durch Fällung hergestellte Pulver verwenden. Ein Vorteil des Verfahrens ist, daß der Wasserstoff nicht rein zu sein braucht, ja daß sogar ein gewisser Luftgehalt zur Beschleunigung der Ölhärtung beiträgt, so daß man auch Wassergas verwenden kann. **(D. R. P. 292 649.)** S. das. Zus.-Pat. in **Bd. I [388].**

Nach **Meigen** und **G. Bartels, Journ. f. prakt. Chem. 89, 290,** sind jedoch Nickeloxyde oder andere Metalloxyde nur dann als Katalysatoren wirksam, wenn sie vorher zu Metalle reduziert wurden, und so erklärt es sich, daß die überdies viel schneller verlaufende Fetthärtung mit metallischem Nickel schon bei 180° vor sich geht, während zur Hydrogenisation mit Nickeloxyd 250° erforderlich sind.

Nach Beobachtungen von **E. Mellana** ändern sich Geruch und Geschmack ebenso wie die Konstanten ungesättigter Öle (Baumwollsamen- oder Sojabohnenöl, Tran usw.) bei der normalen Hydrierung mit Nickeloxyd und Wasserstoff bei 130—140° nicht. Ferner enthielten alle so gehärteten Öle Nickel, da jedenfalls während des Prozesses Nickelverbindungen der Fettsäuren entstehen. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 516.**)

Auf Grund eingehender Versuche und Nachprüfungen gelangten schließlich **W. Normann** und **W. Pungs** zu dem Resultat, daß die Wasserstoffanlagerung an ungesättigte Verbindungen tatsächlich nur unter dem Einfluß metallischer Katalysatoren zustandekommt und nicht wie **Bedford** und **Erdmann** behaupten, mit Nickeloxyd als Katalysator. (**Chem.-Ztg. 39, 29** u. **41.**) Zu der Streitfrage siehe ferner: **Seifens.-Ztg. 42, 657; 43, 782; Chem.-Ztg. 40, 381; Zeitschr. f. angew. Chem. 29, I, 39** und **Journ. f. prakt. Chem. 92, 390.**

Auch nach **G. Frerichs,** der den Ausführungen von **W. Siegmund** (s. o.) in **Seifens.-Ztg. 43,** 782 entgegentritt, ist das wirksame Prinzip der katalytischen Fetthärtung lediglich das freie Nickelmetall und keine seiner Verbindungen.

Weitere Versuche ergaben, daß die Ölhärtung mit metallischem Nickel auch ohne Träger sehr gut ausführbar ist und die Metallkatalysatoren auf Trägern überhaupt stets den Oxydkatalysatoren überlegen sind. **W. Normann** fand ferner, daß die Empfindlichkeit des Metallkatalysators gegenüber geringen Salzsäure- und Kochsalzmengen durchaus nicht so groß ist, als man meistens annimmt. Auch darinnen sind die Metallkatalysatoren den oxydischen Kontaktkörpern überlegen. (**Chem.-Ztg. 40, 757.**)

Um Fette und Öle gleichzeitig zu härten und zu neutralisieren, erhitzt man ein Gemisch, z. B. von 90 Tl. Neutralöl, 10 Tl. Ölsäure, 1 Tl. Glykol und 2—3 Tl. Nickelkatalysator nach Verdrängung der Luft aus dem Apparate in einer Wasserstoffatmosphäre auf 200—220° und leitet den Überschuß des stetig zuströmenden Gases durch einen warmgehaltenen Rückflußkühler, in dem sich das Glykol kondensiert und zurücktropft, während Wasserdampf und Wasserstoff abziehen. Auch ohne Anwendung von Druck gewinnt man so Fette, die nur 1% freie Säure enthalten. (**D. R. P. 334 659.**)

Einen kräftig wirkenden Nickelkatalysator erhält man durch nur oberflächliche Reduktion frisch gefällten, getrockneten Nickelcarbonates zwischen 200 und 300° mit Wasserstoff. Das Produkt ist dann äußerlich metallisiert und nnen noch unreduziert. (**Norw. P. 35 047.**)

S. a. **Bd. I [388].**

382. Andere anorganische und organische Nickel-(Metall-)verbindungen.

Nicht nur Metalle, sondern auch ihre Verbindungen mit anorganischen Säuren können als wasserstoffübertragende Mittel wirksam sein. Dies gilt besonders für das Nickelborat bzw. das als braunes Pulver erhaltbare, mit Öl oder geschmolzenem Fett leicht emulgierbare Produkt, das durch Erwärmen von Nickelborat im Wasserstoffstrom erhalten wird. Dieser Katalysator ermöglicht die Wasserstoffaddition schon bei 160—175° gegenüber 200—250° mit den üblichen Katalysatoren und die Verwendung einer sehr einfachen Apparatur, die nur aus einem geschlossenen Gefäß mit Schnatterschlange und einer Zirkulationspumpe für den Wasserstoff ohne Druckvorrichtungen bestehen. (**D. R. P. Anm. M. 51 830, Kl. 23 d.**) Überdies ist das Nickelborat gegen Kontaktgifte besonders unempfindlich und läßt sich leicht aus dem Öl entfernen, so daß die gehärteten Öle nur geringen Metallgehalt zeigen. Schließlich läßt sich das Salz ohne weitere Vorbehandlung mehrere Male zur Härtung benützen.

Nach **D. R. P. 336 408** erhitzt man das Nickelborat zur Gewinnung eines Fetthärtungskatalysators im trockenen Wasserstoffgas auf 400—450°. Das aus 2 Tl. des Nickelborats so erhaltene braune Pulver vermag den Erstarrungspunkt der 100fachen Menge Baumwollsamenöls bei dreistündiger Reduktion im kräftigen Wasserstoffstrom bei 170—180° auf plus 18° zu steigern.

Nach **D. R. P. 352 431** erhält man wirksame Fetthärtungskatalysatoren durch Erhitzen von auf Kieselgur niedergeschlagenen Nickel-Borsäureverbindungen im Wasserstoffstrom.

Vgl. die Arbeit von **H. Schönfeld** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, I, 39** über Ölhärtung in Gegenwart von Nickelborat, ferner **W. Normann, Chem.-Ztg. 40, 381** und **Seifens.-Ztg. 42, 657.**

In einer Abhandlung berichten **E. Erdmann** und **E. Rack** ebenfalls über Versuche mit Nickelborat als Fetthärtungskatalysator Es wirkt bei 175° keinesfalls Wasserstoff übertragend und bei 260° zersetzt es sich in wasserhaltigem Zustande mit Wasserstoff in Gegenwart fetter Öle unter Bildung von Nickeloxyd und Nickeloxydul, verhält sich also ebenso wie das Nickelacetat. Bei 300—340° liefert das Nickelborat im Wasserstoffstrom Nickelsuboxyd, das dann bei 175° härtend einwirkt. **Erdmann** schließt diese Bildung von Nickelsuboxyd aus der mit schwarzer Farbe erfolgten Verteilung des Katalysators im Öl, ferner aus dem hohen elektrischen Widerstand des wiedergewonnenen, entfetteten Katalysators und schließlich aus der Härtungsmöglichkeit mit Katalysatormengen, die in gleicher Weise und gleicher Quantität als metallisches Nickel aus Nickeloxyd hergestellt, gänzlich unwirksam sind. Da die Fähigkeit des Suboxydes schon unter-

halb 200° Wasserstoff auf Fettsubstanzen katalytisch zu übertragen bekannt ist, kommt das Verfahren als Neuheit um so weniger in Betracht, als die Borsäure nur als unnötiger Gemengebestandteil durch die Reaktion durchgeführt wird. Zu derselben Frage äußert sich auch **Normann** und kommt ebenfalls zu dem Schluß, daß das Nickelborat als solches keine fetthärtenden Eigenschaften besitzt, behauptet jedoch im Gegensatz zu den beiden genannten Autoren, daß auch hier wie in anderen Fällen, nie die Nickelverbindung, sondern nur das metallische Nickel die Fetthärtung bewirkt. **(Seifens.-Ztg. 42, 8** bzw. **46** u. **75.)**

Zur Herstellung von Hydrogenisationskatalysatoren fällt man eine Nickelsalzlösung mit Natriumaluminat, wäscht das Schwermetallaluminat, trocknet es und reduziert es im Wasserstoffstrom bei 300—400°. **(E. P. 140 871.)**

Zur Fetthärtung wie auch zur Ausführung anderer katalytischer Reaktionen, besonders Reduktionen von organischen Verbindungen, verwendet man Nickelcarbonyl im Augenblick seiner Zersetzung zusammen mit dem Katalysator und bei Gegenwart von Wasserstoff oder Gasen, die wasserstoffreicher sind als technisches Wassergas, z. B. in der Weise, daß man die Lösung des Nickelcarbonyls in dem zu behandelnden Stoff in ein mit jenem Gas gefülltes erhitztes Gefäß spritzt. **(D. R. P. 321 938.)**

Über Verwendung des Nickelcarbonyls als Kontaktsubstanz bei der Herstellung gehärteter Fette siehe auch **E. P. 18 998/1912.**

Man kann sich nach **D. R. P. 243 871** zur Reduzierung von Fettsäuren auch des Nickelformiats in wässeriger Lösung oder in Pulverform als Katalysator bedienen. Man erwärmt beispielsweise 100 Tl. Cotonöl mit 1,5 Tl. Nickelformiat auf 170—200° und leitet Wasserstoffgas durch.

Zur Hydrierung ungesättigter Fettsäuren, z. B. des Baumwollsaatöles mit Wasserstoff, verwendet man als Katalysatoren Metallsalze organischer Säuren, z. B. die ameisen-, essig-, milchsauren Salze des Kupfers, Eisens, Nickels oder Kobalts, die man entweder mit den Ölen emulgiert oder mit letzteren in feiner Verteilung zugleich mit dem Wasserstoffgasstrom in Berührung bringt. Es empfiehlt sich das Öl vorher zu neutralisieren bzw. zu entfärben; in besonderen Fällen wird gleichzeitig während des Hydrierungsprozesses Dampf eingeleitet. Schwefel und Schwefelnatrium sind bei der Baumwollsamenölhärtung die schädlichsten Katalysatorgifte. **(D. R. P. 312 668.)** Nach dem Zusatzpatent können auch andere organische Verbindungen unter Verwendung von Metallsalzen organischer Säuren mit reduzierenden Gasen behandelt werden. **(D. R. P. 329 471.)**

Bei der Herstellung von Speisefetten macht sich der Gehalt an freien Fettsäuren, die bei der Hydrogenisation der Fette entstehen, unangenehm bemerkbar und es empfiehlt sich daher, die Fetthärtung mit Wasserstoff und einem Katalysator in Anwesenheit wasserbindender Körper wie z. B. geglühtem, wasserfreiem Natriumsulfat durchzuführen und so die gleichzeitige Spaltung der Fette in Glycerin und freie Fettsäure zu verhindern. Man verreibt z. B. 500 Tl. Cottonöl mit 3—10% geglühtem Natriumsulfat und 2—3% gepulvertem Nickelformiat und erwärmt die Masse im Wasserstoff- oder Wassergasstrom. Nach einigen Stunden kann man den gebildeten Stearinsäureester zur Abscheidung bringen. In ähnlicher Weise erhält man durch Hydrogenisation von Erdnußölen (mit einem Gehalt von 0,5% freier Säure) mit Natriumsulfat ein Produkt von 0,42%, ohne Salzzusatz ein gehärtetes Öl von 0,72% Säuregehalt. Auf ähnliche Weise läßt sich auch Allylacetat in Propylacetat überführen. **(D. R. P. 271 985.)**

Auch die basischen Metallsalze hochmolekularer Fettsäuren, die in den zu härtenden Ölen löslich sind, eignen sich als Wasserstoffüberträger bei der Fetthärtung. Durch diesen Zusatz von Metallsalzen der Ölsäure oder einer anderen hochmolekularen nichtflüchtigen Fettsäure werden in erster Linie die teuren Edelmetalle ausgeschaltet, weiter aber wirken diese basischen Salze in der Wasserstoffatmosphäre durch die ungemein feine Verteilung schon bei 100—180° als Katalysatoren, und haben überdies den Vorteil, keine fremdartigen Stoffe und keine fremden Säuren zu hinterlassen, sondern nur nichtflüchtige Fettsäuren ergeben, die während des Prozesses ebenfalls hydriert werden. Den gehärteten Fetten kann man dann durch einfaches Waschen mit verdünnten Säuren die Metallverbindungen entziehen. **(D. R. P. Anm. H. 56 171, Kl. 12o.)**

Siehe auch **Bd. I [388].**

383. Fettsäure-, Halogen- und Schwefelderivate.

Chlor und Brom substituieren die Triglyceride der gesättigten Fettsäuren und geben mit ungesättigten Additionsprodukte.

Über die Einwirkung des Chlors auf Öle (namentlich auf Lebertran), die bei 90° in 9 Stunden etwa 12% Chlor aufnehmen, siehe **L. Meunier** und **L. Wierzchowski, Coll. 1914, 610.**

Jod wird in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Quecksilberchlorid von den ungesättigten Fettsäuren langsam aufgenommen (fettanalytische Jodzahl). Werden Fetten geringere als zu ihrer Absättigung nötige Mengen an Halogen zugeführt, so entstehen Produkte von unbegrenzter Haltbarkeit, während die bis zur völligen Absättigung mit Halogen behandelten Fettstoffe nach kurzer Zeit unter Bräunung das Jod wieder abgeben. Die erstgenannten haltbaren Jodfette werden vom Organismus leicht aufgenommen und finden deshalb therapeutische Verwendung. (Verfahren nach **Merck.**) Die im Handel vorkommenden Halogenfette Jodipin und Bromipin enthalten 10—35% Jod bzw. Brom und werden durch Zusatz von Casein und Milchzucker schmack-

hafter gemacht. Ein weiteres Produkt der Pharmazie stellen die Jod-Schwefelfette dar; sie werden nach verschiedenen Verfahren hergestellt, enthalten 10—30% Jod und 2% Schwefel, haben gelblichbraune Farbe, sind flüssig und löslich in Benzol, Ligroin, Äther. Jod und Schwefel können durch gewöhnliche Reagenzien nicht nachgewiesen werden.

Von den Fettstoffen wird Schwefel in der Kälte wenig, bei 120—160° in größeren Mengen aufgenommen; beim Erkalten scheidet er sich zum größten Teil wieder aus. Bei niederer Temperatur erfolgt eine Addition, bei höheren die Substitution des Schwefels — ein Verhalten, das in seinen Einzelheiten noch nicht einwandfrei geklärt ist. Beim Verseifen geschwefelter Fette entstehen geschwefelte Fettsäuren unter ganz geringer Entwicklung von Schwefelwasserstoff, die sich bei Temperaturen von 130—200° C merklich steigert.

Die Schwefelung der Öle und Fette, seit 1847 von dem Engländer **Anderson** erforscht, dient technisch so, wie die Halogenisierung zur Darstellung eines Ersatzes für Naturgummi. Diese Produkte sind wegen ihrer Elastizität in der Kautschukindustrie (Faktisindustrie [51]) gut zu verwenden. Wasserlösliche Schwefelöle dienen als Heilmittel.

Zur Überführung öliger, ungesättigter Fettsäuren in höher schmelzende gesättigte Fettsäuren behandelt man das Material zunächst mit Chlor und dann bei Gegenwart chlorbindender Metalle (fein verteiltes Eisen oder Magnesium) mit Wasser unter einem Druck von 8—10 Atm. Die gebildeten Metallseifen werden nachträglich mit verdünnten Säuren zerlegt. **(D. R. P. 62 407.)**

Zur Gewinnung von Monobromfettsäuren bringt man ungesättigte Fettsäuren und Brommetalle in Gegenwart von solchen Säuren zur Wechselwirkung, die befähigt sind aus Brommetallen, Bromwasserstoff frei zu machen, und lagert auf diese Weise den letzteren im Entstehungszustande an. **(D. R. P. 186 740.)**

Zur Überführung pflanzlicher oder tierischer Fettsäuren in feste Oxyfettsäuren lagert man an die Doppelbindungen des Rohmateriales Chlor oder unterchlorige Säure an. Man erhitzt diese Oxychlorfettsäuren oder Polychlorfettsäuren, z. B. das Einwirkungsprodukt von 0,4 Tl. Chlor, auf 1 Tl. Ölsäure gelöst, in 5 Tl. Wasser und 0,5 Tl. Soda unter weiterem Zusatz von Soda 6 Stunden unter Druck auf 150° und isoliert die Dioxystearinsäure durch Ausfällen mit Schwefelsäure und Abtrennen von der Glaubersalzlösung. Ebenso kann man die Oxychlor- oder Halogenfettsäuren aus Fettsäuren des Oliven-, Cotton-, Lein-, Sesam- oder Ricinusöles mit Soda in Oxyfettsäuren überführen. **(D. R. P. 208 699.)** Nach dem Zusatzpatent ersetzt man die Anlagerungsprodukte von unterchloriger Säure oder Chlor an die Fettsäuren pflanzlicher oder tierischer Herkunft durch die Additionsprodukte an deren Glyceride und fügt die zur Verseifung des Glycerids notwendige Menge eines Alkalicarbonates oder -bicarbonates zu Dadurch wird das Verfahren des Hauptpatentes verbilligt, weil die Spaltung der Fette in Glycerin und Fettsäure als besondere Operation entfällt. **(D. R. P. 214 154.)**

Zur Gewinnung chlorierter Produkte aus Fetten, Ölen, Wachsen, Harzen, Erdöl, Paraffin usw., von Ersatzstoffen für natürliche Harze, zur Herstellung von Anstrichs-, Mal-, Druck- und anderen Farben, Imprägnierungsmitteln, elektrischen Isoliermaterialien, Linoleum, Wachstuch, Kunstleder und Klebstoffen u. dgl. löst oder suspendiert man die genannten Stoffe in Tetrachlorkohlenstoff und leitet so lange Chlor ein, bis die erhaltenen Produkte mindestens 30% des Halogens aufgenommen haben und Harzcharakter zeigen. Vom Lösungsmittel befreit sind die neuen Körper fest, klar, durchsichtig, in organischen Lösungsmitteln löslich, aus diesen Lösungsmitteln harzartig auftrocknend; sie sind mit Ölen und Pigmenten mischbar, trocknen glänzend auf und sind chemisch indifferent, so daß z. B. gechlorter Ozokerit auch von rauchender Salpetersäure bei 300° unter Druck kaum angegriffen wird. Unter dem Einfluß chemisch wirksamer Strahlen vermag man die Chlorierung auf über 50 bis zu 70% Chloraufnahme zu steigern. **(D. R. P. 256 856 und 258 156.)** Nach dem Zusatzpatent kann man die Chlorierung ganz oder teilweise bei Gegenwart von Katalysatoren vornehmen, da sich gezeigt hat, daß in manchen Fällen die normale Chlorierung zu langsam verläuft. Die zugesetzten Körper (Eisenchlorid, Aluminiumchlorid, Cer- und Vanadinchlorid, Jod, Chlorjod) beschleunigen den Chlorierungsvorgang wesentlich, zuweilen so stark, daß ein Abbau des chlorierten Produktes stattfindet. Es empfiehlt sich dann die Katalysatoren erst zuzusetzen, wenn sich die Chloraufnahme zu verlangsamen beginnt. Ebenso wird auch das Lösungsmittel, nach dem weiteren Zusatzpatent außer Tetrachlorkohlenstoff auch Alkoholarten, Glycerin, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Naphthalin, Phenol usw. erst dann zugesetzt, wenn die Reaktionsmasse zähflüssig zu werden beginnt. Die statt des Tetrachlorkohlenstoffs zugesetzten Lösungsmittel wirken nun zum Teil als solche, zum Teil jedoch nehmen sie auch an der Reaktion teil, und dann trennt man die so entstandenen Umwandlungsprodukte, die für sich verwertbar sind, entweder ab oder man läßt sie in dem fertigen Reaktionsgemisch, wodurch man neue Stoffe erhält, die sich, was Farbe, Durchsichtigkeit, Schmelzpunkt usw. betrifft, von den unvermischten Chlorfetten oder Chlorölen unterscheiden und dann ebenfalls anderen Verwendungszwecken dienen können. **(D. R. P. 275 165 und 275 166.)**

Zur Herstellung von Stearin- bzw. Palmitinsäurechlorid arbeitet man mit Phosphorpentachlorid bzw. Thionylchlorid in Tetrachlorkohlenstofflösung. Reine Säuren bedürfen keines Lösungsmittels, nur die technischen Produkte können ohne indifferente Mittel nicht halogenisiert werden. Man erhitzt z. B. 4 Tl. technische Stearinsäure unter Zusatz von 30 Tl. Tetrachlorkohlenstoff mit 20,8 Tl. Phosphorpentachlorid unter Rückfluß im Wasserbade bis zum Aufhören

der Salzsäureentwicklung, destilliert dann bei derselben Temperatur im Vakuum das gebildete Phosphoroxychlorid mit dem Tetrachlorkohlenstoff ab und treibt die letzten Spuren von Phosphoroxychlorid durch bloßes Einsaugen von Tetrachlorkohlenstoff, ohne die Temperatur steigern zu müssen, ab. **(D. R. P. 281 364.)**

384. Fett-(Öl-)umwandlungsprodukte.

Zur Herstellung von Glycerinhalogenhydrinen und Polyoxyfettsäureestern leitet man beispielsweise in 300 Tl. Ricinusöl, verdünnt mit 40—80 Tl. 95proz. Alkohol oder Holzgeist, 30 Tl. Chlorwasserstoffgas ein, erhitzt dann unter Druck bis die Reaktion beendet ist und der Druckkesselinhalt sich in eine wässerige und eine ölige Schicht getrennt hat, und gewinnt dann durch Destillation der wässerigen Schicht unter 18 mm Druck zwischen 138 und 140° 5—6 Tl. Monochlorhydrin, unter demselben Druck aus der Ölschicht nach Abgang von 20—50 Tl. Alkohol bei 80° 26—28 Tl. Glycerindichlorhydrin und zuletzt noch 5 Tl. Monochlorhydrin. Im Kessel verbleiben 285 Tl. Polyricinolsäureester. In ähnlicher Weise kann man 100 Tl. oxydiertes Leinöl mit 15—25 Tl. eines Alkohols und 10 Tl. Chlorwasserstoff aufarbeiten. Nach dem Zusatzpatent verläuft die Reaktion ohne Überdruck glatt und bei genügender Einwirkungsdauer auch ebensogut wie unter Druck, ohne daß die Temperatur höher gehalten zu werden braucht. Auf diese Weise kann man durch Behandlung von Ricinusöl allein oder bei Gegenwart von Alkohol mit Chlorwasserstoff in einer Operation Glycerinmono- und -dichlorhydrin in 90—98% der Theorie und weiter Polyricinolsäureester, ebenfalls in der berechneten Menge gewinnen; letztere soll den Ausgangsstoff für die Herstellung technischer Kunststoffe, z. B. der Gewebeherstellung bilden. **(D. R. P. 272 337 und 277 901.)**

Zur Herstellung eines Stearinersatzmittels für Seifen, Kerzen, Heizmaterialien, Appreturen usw. läßt man Trimethylamin zunächst bei gewöhnlicher Temperatur auf die in bekannter Weise aus hochmolekularen, ungesättigten Fettsäuren erhältlichen Chloroxyfettsäuren bzw. Schwefelsäureester von Oxyfettsäuren (Türkischrotöl) einwirken, setzt dann etwas Pyridin oder fein verteiltes Kupfer als Katalysator zu und erhitzt unter Druck auf etwa 120°. Aus Tran erhält man so geruchlose, neue, feste Fettsäuren, die höher schmelzen, besser leuchten und nur halb so teuer sind als die Stearinsäureprodukte. Die neuen Verbindungen ließen sich mit Alkali verseifen und bilden andererseits ihres basischen Charakters wegen Salze mit Säuren. **(D. R. P. 275 344.)**

Diese neuen Produkte aus dem, nach dem **Effront**schen Verfahren aus der Zuckerschlempe billig herstellbaren Trimethylamin und Chloroxyfettsäuren oder Schwefelsäureestern der Oxyfettsäuren erhaltenen quaternären Ammoniumverbindungen vom Typus des Cholins, enthalten eine unveränderte Carboxylgruppe im Molekül und lassen sich deshalb nicht nur mit Alkalien verseifen, sondern bilden auch infolge ihres basischen Charakters mit Säuren (Oxalsäure, Citronensäure) Salze. Der Schmelzpunkt der neueren Fettsäuren, die sehr reinigungskräftige Seifen und wesentlich leuchtkräftigere Kerzen liefern als Stearin, liegt zwischen 90 und 120°, sie liessen sich aus Tran zum Preise von 60 Mark (alte Währung) für 100 kg darstellen. **(M. Herzmann, Seifens.-Ztg. 41, 442.)**

Zur Herstellung von oxyfettsauren Glycerinäthern bzw. Oxyfettsäuren erhitzt man die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Öle oder Fette oder freie Fettsäuren erhaltbaren Produkte in offenen Gefäßen auf 110—120° und wäscht die Produkte nach Abspaltung der schwefligen Säure neutral. **(D. R. P. 60 579.)** Über Herstellung von Dioxyfettsäuren aus den so erhaltenen Monooxyfettsäuren mittels konzentrierter Schwefelsäure und folgende Spaltung der erhaltenen Sulfooxyfettsäuren in der Wärme in die gewünschten Präparate und schweflige Säure siehe **D. R. P. 64 073.**

Zur Herstellung von Ketonen, z. B. Stearon aus Stearin oder Stearinsäure, erhitzt man sie mit 10% Gußeisendrehspänen auf 300° und dann allmählich, bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung, etwa 3—4 Stunden auf 360°. Durch Umkrystallisierung des Produktes mit oder ohne Entfärbungsmittel aus einem Lösungsmittel oder durch Dampfdestillation gewinnt man 80% Ausbeute des Ketons. **(D. R. P. 259 191.)** Man erhält so aus reiner Stearinsäure wachsartiges reines Stearon, das wegen seiner hohen Schmelztemperatur ein Härtungsmittel für Paraffin- oder Stearinkerzen bildet und auch als Wachsersatz dienen kann. **(D. R. P. 259 191.)**

Zur Darstellung höher schmelzender Produkte, z. B. des reinen Stearons $(C_{17}H_{35})_2CO$ vom Schmelzpunkt 87°, aus Stearinsäure oder einem bei 75° schmelzenden Gemenge aus technischem Stearin vom Schmelzpunkt 54° erhitzt man Stearin bzw. Stearinsäure oder andere ähnliche Monocarbonsäuren mit geringen Mengen evtl. auf Trägern oder Filterstoffen niedergeschlagener, fein verteilter Katalysatoren (Metalle, Oxyde, Silicate oder Kieselsäure) auf nicht viel mehr als 300°, so daß man ohne Neben- oder Zersetzungsprodukte die reinen Stoffe direkt erhält. **(D. R. P. 295 657.)**

Über die Verwendung der oxydierten Öle in der Lackindustrie und zur Herstellung von Schmiermitteln siehe **K. Wenn, Seifens.-Ztg. 1913, 238.**

Das Verfahren des **D. R. P. 274 973** (zur Behandlung von Fett und Öl mit Katalysatoren der unlöslichen Oxyde der Eisenmetallgruppe, namentlich Kobaltoxyd, bei 120—130° unter gleichzeitigem Durchblasen von Luft zwecks Entfärbung der Fette und Öle **[369]**) kann auch zur Erzeugung von Umwandlungsprodukten aus denselben Verwendung finden.

Die nicht nur zur Emulgierung von Fetten und Ölen oder Wachsen, sondern auch zur Paraffinhärtung und Papierleimung dienenden Stearinsäureamide und -anilide erhält man durch mehrstündiges Erhitzen von Ammoniumstearat bzw. stearinsaurem Anilin auf 250° unter 26 Atm. Druck. Die nach Zugabe von etwas Soda erhaltene heiße Lösung ist klar, gelatinös und erstarrt beim Erkalten rahmartig, stark verdünnt wird sie milchartig und enthält dann etwa 80% des Amides bzw. Anilides in sehr feiner emulsionsartiger Suspension, die in 0,1 proz. Verdünnung monatelang haltbar ist. Durch Zusatz von Metallsalzen erhält man Stearinseifen und Stearinamid als Fällung, der man das letztere nach dem Trocknen mittels organischer Lösungsmittel entziehen kann. **(A. Müller-Jacobs, Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1141.)**

Verfahren und Einrichtung zur Darstellung von Amiden der höheren Fettsäuren, z. B. von Stearinsäureamid, durch Behandlung der Fettsäure im Autoklaven mit im Kreislauf bewegtem, gasförmigem Ammoniak sind in **D. R. P. 189 477** beschrieben.

Zur Herstellung von Acetylderivaten der Arylsulfonamide bringt man diese oder ihre Alkaliverbindungen mit oder ohne Zusatz indifferenter Lösungsmittel mit den Chloriden der höheren Fettsäuren, z. B. mit Palmitylchlorid in der Hitze zur Reaktion. Die gewonnenen Acidylarylsulfonimide geben mit Alkalien, Erdalkalien und Schwermetallen Salze und dienen zur Erhöhung der Schmelzpunkte gewisser Fettsäuren, zur Steigerung der Wasseraufnahmefähigkeit von Salbengrundlagen, zur Darstellung von Waschmitteln und Emulsionen oder zum Wasserlöslichmachen von Phenol. Man erhält solche Körper im speziellen z. B. durch Umsetzung des Stearinsäurechlorides mit Benzolsulfamidkalium oder von Palmitinsäurechlorid mit Toluolsulfamid, erhitzt also z. B. 98 Tl. Benzolsulfamidkalium während 1—2 Stunden mit 152 Tl. Stearinsäurechlorid im Ölbad auf 120° und erhält aus Alkohol umkrystallisiert ein Stearinsäureprodukt vom Schmelzpunkt 104° oder man arbeitet mit 85 Tl. p-Toluolsulfonamid und 137 Tl. Palmitinsäurechlorid in Gegenwart z. B. von Tetrachlorkohlenstoff im Wasserbade bis keine Salzsäure mehr entweicht, und erhält aus Alkohol umkrystallisiert das Palmitinsäureprodukt vom Schmelzpunkt 100—102°.

Die Herstellung von Fettsäuren und Aldehyden aus Ozoniden aliphatischer Kohlenwasserstofföle ist in **D. R. P. 324 663** und **332 478** beschrieben. — Vgl. [245] u. [255].

Die Gewinnung der Ester höherer Alkohole mit Fettsäuren (z. B. Essigsäurebutyl- oder -amylester) ist beispielsweise in **E. P. 147 337/1919** beschrieben.

Zur Umbildung von Fettsäuren mit mehreren Doppelbindungen oder deren Glyceriden zu ölsäureähnlichen Fettsäuren oder deren Seifen verseift man das Material ohne Alkaliüberschuß, erhitzt die Seife, ohne sie zu trocknen, auf 250° und zerlegt das Produkt zur Gewinnung der Fettsäure mit Hilfe einer Mineralsäure. **(Norw. P. 32 806.)**

Lösliche (emulgierbare) Fette und Erdölprodukte. — Hartpetroleum.

385. Emulsionen allgemein. Emulgiermittel.

Siehe auch die Abschnitte Kosmetik und Desinfektion.

Die moderne Auffassung über Emulsionen erörtert **Clayton** in **Seifens.-Ztg. 1920, 875** u. **915**, und **1921, 10** u. **29**.

Die Herstellung von Emulsionen erörtert **Briggs** zusammenfassend in **Zeitschr. d. Öl- u. Fettind. 1922, 395, 413.**

Die Emulgierung von Fetten, Ölen, Erdölen und verwandten Stoffen mit ähnlichen, mit jenen nicht mischbaren Flüssigkeiten oder mit wässerigen Lösungen bezweckt die genannten Stoffe in reaktionsfähige feine Verteilung zu bringen. Dies geschieht im einfachsten Falle durch bloßes Schütteln, doch ist der Unterschied der Oberflächenspannungen zwischen den beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten meist so groß, daß überdies Substanzen zugesetzt werden müssen, die, wie gewisse Kolloide (**Bd. I [878 ff]**), jenen Unterschied verringern oder aufheben. Die Emulsionen, bei denen Dispergens (Öl) und Dispersum (Wasser) beide flüssig sind, bilden ebenso wie die analogen Suspensionen (mit festem Dispersum) den Übergang zur kolloidalen Stufe und diese weiter das Bindeglied mit der Lösungsphase des Systems.

Für die Bildung einer Fettemulsion ist nicht nur die Natur des Fettes von besonderem Einfluß, sondern auch die Natur der Flüssigkeit, mit der die Emulsion gebildet werden soll, und ebenso die Zahl und Art der vorhandenen Verunreinigungen. Diese beiden letzteren Punkte berühren den Einfluß der Kolloide auf die Bildung der Fettemulsionen, kolloidale Stoffe sind in der Tat besonders befähigt, den Emulsionen hohe Haltbarkeit zu verleihen. Jeder feste oder flüssige, in feinster Form vorliegende Stoff kann als Emulsionsmittel dienen, wenn seine Oberflächenspannung im Kontakt mit der Flüssigkeit geringer ist, als die des zu emulgierenden Öles. Man erhält so wirksame Emulsionsmittel durch Kombination von Kolloiden und Emulsionen, besonders mit Hilfe von Seifenlösungen, die von Natur aus schon kolloidale Lösungen sind, ferner auch unter Benützung von Methylalkohol oder Aceton. Nähere Einzelheiten, auch über die Wirkung der Fermente (**Bd. IV [586]**) bei der Emulsionswirkung bringen **L. Meunier** und **Maury** in **Collegium 1910, 277** u. **285.**

Über Emulsionen siehe ferner die Ausführungen von **Liesegang** in **Z. f. Öl- u. Fettind. 1920, 501 ff.**

Eine Anlage zum Homogenisieren von Fetten ist in **E. P. 181 077** beschrieben.

Nach **D. R. P. 231 449** gewinnt man haltbare, sehr beständige und neutrale Emulsionen von Ölen und Fetten, die sich als Appreturmittel, zur Herstellung von Bohrölen und als Schmiermittel eignen, unter Verwendung eines Gemenges von Formaldehyd und tangsaurem Ammonium als Emulgierungsmittel. Die Tangsäureverbindung erhält man nach (**Bd. II [510]**) aus Pflanzenschleimen von Algen und Tangarten.

Andererseits dienen Formaldehyd oder seine polymeren Modifikationen allein nach **D. R. P. 251 848**, um wässerige Fett- oder Ölemulsionen rasch zu trennen und die Eiweißstoffe, die die Emulsion bewirken, zu koagulieren, ohne daß die Fettstoffe nachteilig beeinflußt werden.

Nach **D. R. P. 236 254** stellt man Emulsionen aus wässerigen Seifenlösungen her, die für kosmetische und pharmazeutische Zwecke Verwendung finden und beispielsweise auf spröde Haut genau so einwirken wie Fett, durch Versetzen der wässerigen Seifenlösungen mit solchen Mengen von Säuren oder sauren Salzen, daß die sich zunächst bildende Emulsion nicht wieder zerstört wird. 2 kg Seife in 100 kg Wasser bei 60° gelöst benötigen z. B. zwischen 1—5 kg Borsäure.

Nach **D. R. P. 239 828** erhält man ein Zwischenprodukt zur Herstellung hochprozentiger haltbarer Emulsionen der verschiedensten Öl- und Teerölpräparate dadurch, daß man fettfreie, fein zerteilte, proteinreiche Stoffe bei mäßiger Wärme in getrocknetem Zustande mit größeren Mengen etwa 40proz. Natronlauge kurze Zeit verknetet, worauf man die Masse langsam abkühlen läßt. So behandelt man beispielsweise 45 kg des Mehles von Getreidekeimen, die etwa 24% Proteinstoffe enthalten bei 60—70° mit 55 kg 45grädiger Ätznatronlauge, verknetet rasch, entleert den Apparat, wenn nach einigen Minuten Klumpenbildung beginnt, granuliert die Masse und beendet die Reaktion durch Trocknung in einem warmen Raume, wobei keine Ammoniakentwicklung stattfinden darf. Mischt man während der Bereitung der Substanz eine angemessene Menge gewöhnlicher Fettsäure oder Fettseife bei, so erhält man ohne weiteres eine stark schäumende Seife von hohem Waschwert. — Vgl. **[446]**.

Zur Umwandlung öliger und hygroskopischer Substanzen in haltbare Emulsionen, die durch Eindampfen in pulverförmige Form gebracht werden können, emulgiert man die Stoffe mit gelöstem Weizenkleber. Man kann so pulverförmiges Ricinusöl, Hautpuder und Schminken, festen Lebertran, Ersatzmittel für Eidotter in der Weißgerberei usw. herstellen. (**D. R. P. 172 578.**)

Zur Herstellung von Gemengen, die Öle, Fette, Harze usw. in fester Form enthalten und bei der Auflösung Emulsionen ergeben, mischt man Salze, die imstande sind, Krystallwasser zu bilden, in entwässertem Zustande mit so viel einer Emulsion von Öl, Fett u. dgl., daß der Wassergehalt der Emulsion das Bindungsvermögen der wasseraufnehmenden Salze nicht übersteigt. Man läßt also z. B. calciniertes Chlorzink oder Chlormagnesium mit der entsprechenden Menge eines Öles erstarren und löst nachträglich am Verwendungsorte das Präparat in der nötigen Wassermenge unter Zusatz von etwas Leim. (**D. R. P. 254 263.**)

Zur Herstellung von Salben, Schmiermitteln u. dgl. vermengt man Acidylarylsulfonimide **[384]** oder ihre Alkalisalze allein oder in Gegenwart von Seife mit Kohlenwasserstoffen, Ölen oder Fetten, vermag so die Wasseraufnahmefähigkeit der Salben wesentlich zu steigern und besonders Emulsionsmittel für Wollöle herzustellen, die sich leicht wieder auswaschen lassen. Überdies wird der Schmelzpunkt der salbenartigen Mischungen wesentlich erhöht, so daß sie sich auch als Schmiermittel und für andere technische Zwecke eignen. Man verarbeitet z. B. 5 Tl. Vaselin vom Schmelzpunkt 35° mit 1 Tl. Palmityl-p-toluolsulfonimid zu einem Produkt vom Schmelzpunkt 75° oder 10 Tl. Olivenöl mit 1 Tl. Stearyl-p-toluolsulfonimid mit 3 Tl. Wasser zu einer beständigen weißen Seife oder 45 Tl. Lebertran mit 5 Tl. Palmityl-p-toluolsulfonimidammonium mit 50 Tl. Wasser zu einer gelblichweißen Emulsion. Nach dem Zusatzpatent werden die Erdalkali- oder Schwermetallsalze jener Sulfonimide, die nur schwach gefärbt sind, mit Ölen oder Fetten zu haltbaren Emulsionen verarbeitet. So geben z.B. 9 Tl. Erdnußöl, 5 Tl. Wasser und 1 Tl. Stearyl-p-toluolsulfonimidzink eine beständige, gelblichweiße Salbe. (**D. R. P. 282 790.**) und **282 791.**)

Zum Wasserlöslichmachen bzw. zur Emulgierung von wasserunlöslichen Flüssigkeiten, die sich gegenüber Wasser wie Öle und Fette verhalten und allein mit ihm nicht mischbar sind, verarbeitet man sie mit dem nach **D. R. P. 310 541** aus Tallöl erhaltenen türkischrotölartigen Produkt **[396]**. Man erhält so aus diesen Sulfosäuren mit Mineralölen oder fetten Ölen Bohröle und Schmiermittel, mit Phenolen oder Teerölen wasserlösliche Desinfektionsmittel, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Tetrachlorkohlenstoff Wasch- und Entfettungsmittel und durch weitere Zusätze Beiz-, Schlicht-, Appretur- und Glycerinersatzmittel für verschiedenartige technische Verwendung. (**D. R. P. 314 017.**)

386. Pflanzen-, Tierfett-, Terpentinöl-, Harzemulsionen.

Zur Herstellung von benzol-wässerigen Natriumoleat-Lösungsemulsionen arbeitet man zweckmäßig nach der Mayonäsenmethode in der Weise, daß man das Benzol tropfenweise zu der geschüttelten Lösung gibt. Die Emulsionierungszeit wird erheblich abgekürzt, wenn man das Schütteln zuweilen durch kleine Pausen unterbricht und jenes Gemisch in zylindrischen Flaschen rollt, so daß sich das Benzol über die Wasserschicht hinwegzieht. Die Herstellung der pharmazeutischen Emulsionen nach der Kontinentalmethode bewirkt man durch gleichmäßiges

Verreiben von 4 Tl. Öl und 2 Tl. Gummi arabicum in einer Reibschale zu einer gleichmäßigen Paste und Hinzufügung von 3 Tl. Wasser unter fortgesetztem Reiben. Die so erhaltene Emulsionsbasis läßt sich dann weiter beliebig mit Wasser verdünnen. Um in der Reibschale mit vorher hydratisierten Kolloiden Emulsionen zu erzeugen, suspendiert man in Öl feste, fein verteilte Stoffe, die vom Wasser benetzt werden, wodurch die Berührungsfläche zwischen Öl und Wasser vergrößert wird. **(T. R. Briggs und Mitarbeiter, Zentr.-Bl. 1920, IV, 764.)**

Die besondere Fähigkeit der Amide höherer Fettsäuren, besonders des Stearinanilides [384], Öle und Fette leicht zu emulgieren, äußert sich beim Wollfett in erhöhtem Maße. Man erhält geruchfreie neutrale, milchartig beständige Emulsionen, die etwa 10% Neutralwollfett enthalten und denen man zur Erhöhung der Geschmeidigkeit 2% Olivenöl oder 5—10% Glycerin zusetzt. Diese Emulsionen dienen zur Fettung der gekämmten Wolle bzw. als Spinnöl und bewirken, daß auch grobes Material sich leicht und bequem verspinnen läßt. **(O. Kösters, VI. Intern. Kongr. f. angew. Chem., Rom 1906.)**

Zum Emulgieren von Olein mit Wasser kann man nach **Welwart, Seifens.-Ztg. 1912, 341,** statt des Stearinsäureanilids und Stearinsäureamids einfacher eine Natron- oder Ammoniakseife verwenden oder man setzt noch besser in einem Rührwerkkessel einer Mischung von 6 kg Olein mit etwa 20 l Wasser allmählich 25—40 kg Salmiakgeist hinzu (0,91) und rührt, bis ein gleichmäßiges Produkt entsteht.

Eine außerordentlich zähe, haltbare Emulsion von Olivenöl mit Wasser erhält man nach **Farbe und Lack 1912, 198 u. 206** durch Verrühren einer Lösung von 10 Tl. arabischem Gummi in der vierfachen Wassermenge mit 30 Tl. Olivenöl, während eine weniger zähe Emulsion aus je 10 Tl. arabischem Gummi und Tragant, 300 Tl. Wasser, 100 Tl. Glycerin und 400 Tl. Öl entsteht. Dieses Verfahren der Emulgierung ist auch auf Lebertran anwendbar. Oder man setzt dem Olivenöl langsam Salmiakgeist oder eine Lösung von Kernseife in heißem, natronlaugehaltigem Wasser zu. Übrigens läßt sich Olivenöl viel besser emulgieren, wenn man ihm etwa 10% Ricinusöl zusetzt.

Zur Herstellung von Emulsionen aus wässerigen Seifenlösungen, z. B. einer Lösung aus 1 Tl. Elain, 3,6 Tl. Normalalkali und 100 Tl. Wasser, setzt man soviel Säure oder saures Salz, also z. B. 3,3 Tl. n.-H_2SO_4 und dann weiter bis zur lackmussauren Reaktion noch 2,4 Tl. n.-H_2SO_4 bzw. die entsprechenden Mengen Aluminiumsulfat oder -acetat zu, so daß die sich zunächst bildende Emulsion erhalten bleibt. **(D. R. P. 236 254.)** Nach dem Zusatzpatent ersetzt man die Seifenlösungen durch die wasserlöslichen Salze der reinen Fettsäuren und erzielt so gleichmäßigere Beschaffenheit der beständigen Emulsionen. **(D. R. P. 242 301.)**

Zur Herstellung von Seifenpräparaten zu Emulsionszwecken erhitzt man z. B. 110 Tl. Olein von der Jodzahl 76,5 und der Verseifungszahl 195 in 540 Tl. Wasser und 44,6 Tl. (das ist 20% Unterschuß) calcinierter Soda, leitet dann 23,5 Tl. Chlor ein, erhitzt 6 Stunden im Autoklaven auf 150°, während welcher Zeit man die entweichende Kohlensäure von Zeit zu Zeit abläßt, fällt mit der nötigen Menge Schwefelsäure und trennt die Flüssigkeit von hoher emulgierender Kraft von der Salzlösung. **(D. R. P. 206 305.)**

Zur Herstellung phosphorsäurehaltiger Öle und Fette behandelt man solche, die sich von Oxy- oder Polyoxysäuren ableiten, mit Phosphorsäureanhydrid in der Kälte oder bei mäßiger Wärme und erhält so aus Ricinusöl eine zähe, glasartige Masse, aus der durch wiederholte Behandlung mit heißem Wasser ein in Ammoniak und Soda lösliches hellgelbes Öl resultiert. Auch aus Wollfett kann man so durch Behandlung des Phosphorsäureproduktes mit Alkali in Wasser klar lösliche Erzeugnisse gewinnen, die mit Alkali gekocht gelatinöse bis feste, neutral reagierende, in Wasser klar lösliche Seifen geben. **(D. R. P. 318 617.)**

Zur Herstellung eines wasserlöslichen Produktes aus Tran erhitzt man das Rohmaterial nach **D. R. P. 56 065** mit 12% Schwefel auf 120°, läßt absitzen, gießt in ein anderes Gefäß, erhitzt hier weiter auf 240° und verseift schließlich mit Kali- oder Natronlauge vom spez. Gewicht 1,285.

Zur Herstellung von Harzemulsionen mischt man eine Lösung von Aldehyd-Kunstharz, z. B. das Produkt des **D. R. P. 207 743**, aus Naphthalin und Formaldehyd, in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln, wie Monochlorbenzol mit Seifenlösung, z. B. Türkischrotöl unter evtl. Zusatz von Leim bzw. etwas Ammoniak, die man statt des Wassers als verdünnte Lösungen zur Emulsionierung verwendet, und erhält so salbenartige Massen, die mit Wasser milchartige Flüssigkeiten geben. **(D. R. P. 307 128.)**

Hierher gehören auch die Harzmilchemulsionen für Papierleimung, s. **Bd. II [135]**.

Zur Gewinnung leicht und haltbar emulgierender Harzöle kocht man das Rohöl mit direktem Dampf bei Gegenwart überschüssiger Natronlauge und behandelt das Produkt so lange bei 95—110° mit Druckluft oder Ozon, bis eine klare Lösung entsteht. Die Neuerung an dem Verfahren besteht in der Verwendung überschüssiger Natronlauge und in der Luftbehandlung. **(D. R. P. 148 168.)**

Beständige Emulsionen von Terpentinöl und anderen Ölen erhält man nach **Farbe und Lack 1912, 398** mit einem Gemenge von Seife und Sichelleim. Die Emulsionen sollen stets frisch bereitet werden, doch bleiben sie unter Luftabschluß aufbewahrt auch längere Zeit haltbar. Man kann auch so verfahren, daß man in eine kochende Lösung von 15 Tl. Wasser und 0,72 Tl. Pottasche 4,8 Tl. spanförmig geschnittenes Japanwachs einträgt, der kochenden Masse 12—15 Tl. Terpentinöl zusetzt und auch nach Entfernung vom Feuer weiter rührt. Zum Verdünnen der erhaltenen Emulsion darf man nur heißes Wasser verwenden.

387. Teeröl-, Kohlenwasserstoffemulsionen.

Um Teeröle vollständig wasserlöslich zu machen, erhitzt man das an Phenol und Kresolen reiche Rohmaterial mit Leinöl und Kolophonium gemischt unter Zusatz von Alkohol bis zur völligen Homogenisierung mit Alkalilauge unter Rückflußkühlung. Zur Erhöhung der desinfizierenden Eigenschaften des Produktes kann man es vor der Behandlung mit halogenisierenden, sulfierenden oder nitrierenden Stoffen in die betreffenden wirksameren Abkömmlinge überführen. **(D. R. P. 52 129.)**

Um Steinkohlenteeröle wasserlöslich zu machen, löst man nach **Seifens.-Ztg. 1911, 678** in 78 kg warmem Teer 8 kg amerikanisches Harz und rührt in die lauwarme Masse 5 kg Destillatolein ein. Hierauf wird in feinem Strahl eine Mischung von 5 kg 30grädiger Natronlauge und 4 kg denaturiertem Sprit zugegeben. Sollte das Produkt nicht klar wasserlöslich sein, so beseitigt man die durch einen Überschuß von Lauge hervorgerufene Trübung durch Zugabe von etwas Olein.

Zur Herstellung wasserlöslicher Teerpräparate erwärmt man Holzteer mit der 1½fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf etwa 100°, trägt die Masse in Wasser ein und erhält ein pulveriges Produkt, das wiederholt mit Wasser gewaschen in verdünnte Natronlauge eingetragen wird, in der es sich löst. Die kaum riechende, wässerige, neutrale Lösung wird dann eingedampft und es hinterbleibt eine nicht hygroskopische, etwa 4,3% Schwefel enthaltende, in Wasser lösliche, pulverisierbare Masse. **(D. R. P. 106 500.)**

Zur Herstellung einer längere Zeit haltbaren Emulsion aus Holzteeröl und wässeriger Chlorzinklösung leitet man nach **D. R. P. 152 179** Luft durch die auf 60—70° erwärmte Holzteerlösung, fügt sodann die warme Chlorzinklösung zu und leitet weiter Luft ein. Vgl. **Hauptpatent 139 441:** Lufteinleiten in das kochende Gemisch von Teeröl, 5—50% Holzteer und wässriger Zinkchloridlösung.

Zur Herstellung wässeriger Emulsionen von Steinkohlenteerölen und Mineralölrückständen verwendet man als Emulgierungsmittel statt der sonst verwendeten Harzseifen Caseinsalzlösungen mit oder ohne Zusatz kleiner Mengen von Harz oder Carbolöl. Das Produkt wird durch den natürlichen Salzgehalt des Wassers nicht entemulgiert. **(D. R. P. 169 493.)**

Zur Herstellung wässeriger Emulsionen von schweren Steinkohlenteerölen, Phenolen oder rohen Mineralölen verwendet man alkalische Lösungen des Caseins oder dessen durch Gärung erhaltene Spaltungsprodukte in alkalischer Lösung als Emulgierungsmittel, das die Wirksamkeit der Caseinlösungen des **D. R. P. 169 493** insofern übertrifft, als man mit seiner Hilfe auch Mineralölrückstände in wässerige, gegen Salzwasser beständige Emulsionen verwandeln kann. **(D. R. P. 170 332.)**

Zur Gewinnung wasserlöslicher und wasserunlöslicher Fraktionen aus Teerölen und Teeren verschiedenen Ursprungs behandelt man beispielsweise 1 kg Birkenholzteer nach **D. R. P. 269 261** mit 2 Tl. einer neutralen, aus sulfoniertem Ricinusöl durch Kochen mit Kalilauge erhaltenen Sulfoseife, gelöst in 1 l Wasser. Trägt man das Gemenge in Wasser ein und kocht auf, so erhält man eine unlösliche schwarzbraune Fraktion, die abfiltriert werden kann, während die überstehende Flüssigkeit das lösliche Produkt darstellt. Etwas abweichend verhalten sich die Teere und Teeröle der Nadelhölzer.

Mit Wasser emulgierbare Teerprodukte, die als Seife- und Türkischrotölersatz oder als Schmiermittel dienen können, erhält man aus den harzartigen Produkten der Vakuumdestillation, Natronlaugeextraktion und folgenden Säurebehandlung von Weißpech oder Kohlenteer. Man löst den unter 20 mm Druck oberhalb 270° übergehenden Anteil in kalter Natronlauge und vermischt ihn mit Teeröl oder Mineralöl. **(E. P. 134 223.)**

Man kann Teer sogar mit nur 5% Sulfitablauge wasserlöslich machen und erhält dann Emulsionsgemische, die auch bei Zusatz von sauren und neutralen Salzlösungen beständig bleiben. **(D. R. P. 250 275.)**

Zur Herstellung wässeriger Emulsionen von schweren Kohlenwasserstoffen versetzt man diese, z. B. Erdölrückstände, gleichzeitig mit Ammoniak oder alkalischen Lösungen und 10% einer Pyridin- oder Chinolinbase bei gewöhnlicher Temperatur und erhält so eine nach der Emulgierung sofort gebrauchsfertige, zur Verhütung von Staubentwicklung dienende Emulsion, die auch als Schmiermittel für schnellaufende Maschinenteile Verwendung finden kann. **(D. R. P. 191 399.)**

Zur Herstellung haltbarer wässeriger Lösungen von Kohlenwasserstoffen, Mineralölen und ätherischen Ölen unter Verwendung von Harz-, Sulfoharz- oder Fettsäureseifen, setzt man dem Gemenge kleine Mengen Sulfite, Oxalate, Phosphate, Kochsalz, Cyankalium oder anderer neutraler Alkalisalze organischer oder anorganischer Säuren zu, die den Seifen die Fähigkeit verleihen, 5—6 mal soviel Kohlenwasserstoff zu lösen als ohne Zusatz. **(D. R. P. 306 059.)**

Um feste Kohlenwasserstoffe mit Wasser emulgieren zu können, mischt man sie mit Wollfett, Wachs oder einem Gemenge dieser Stoffe und erhitzt die Mischungen mit konzentrierten Alkalilaugen, evtl. unter Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Natriumsuperoxyd, Percarbonat oder Perborat, auf Temperaturen nicht unter 160° unter Drucken nicht unter 5 Atm. Die unter Anwendung von Ceresin, Paraffin oder Montanwachs hergestellten Produkte lösen sich in Erdöl oder Paraffinöl auf und geben beim Erkalten salbenähnliche Mischungen, die leicht in die Haut eindringen und mit Wasser leicht entfernt werden können. Außer zur Herstellung medikamentöser Salben dienen die Präparate auch zur Bereitung von Hartspiritus, Hartbenzin, Harterdöl [399] oder konsistenten Maschinenfetten [295]. **(D. R. P. 308 442.)**

388. Bitumen-(Asphalt-, Erdölrückstand-, Naphthensäure-, Montanwachs-)emulsionen.

Unter Bitumenemulsion versteht man Teerprodukte, die durch Zusatz von Seifen oder Alkalien oder anderen Stoffen mit Wasser emulgierbar werden, ohne dabei ihre physikalischen oder chemischen Eigenschaften zu ändern. Sie dienen in erster Linie als Dichtungsmittel und werden dann in geringer Menge dem Zementmörtel zugesetzt, um ihn wasserdicht und wasserabstoßend zu machen, oder man benutzt sie als Sonderanstriche in Verbindung mit Dachpappe. **(F. Bergwald, Das Wasser 8, 606.)**

Zur Emulgierung von Asphalt und ähnlichen mit Wasser nicht mischbaren Stoffen (Pech, Teer, Harz, Erdwachs, Paraffin) behandelt man sie, in einem flüchtigen Lösungsmittel gelöst, mit Seife unter Zusatz einer Kolloidsubstanz (Stärkekleister) bzw. mit den zur Seifenbildung dienenden Fetten, Fettsäuren oder Harzen, und verseift die Masse dann mit der alkalischen Kolloidsubstanz. Das Lösungsmittel wird wiedergewonnen. **(D. R. P. 170 133.)**

Nach **D. R. P. 248 084** lassen sich Asphalt, Steinkohlenteer oder Petroleumpech in eine butterartige, mit Wasser emulgierbare Substanz überführen, wenn man z. B. 600 Tl. Asphalt mit 100 Tl. Harz verschmilzt und die Schmelze in eine siedende Lösung von 50 Tl. Naphthensäure und 50 Tl. Ammoniak in 400 Tl. Wasser einträgt. Nach **Zusatz D. R. P. 248 793** ist es empfehlenswerter, zur Herstellung dieser Emulsionsprodukte beispielsweise 600 g Asphalt, 100 g Harz und 50 kg Naphthensäure zusammenzuschmelzen und in dieses auf 110° erwärmte Gemisch eine Lösung von 400 l Wasser und 50 kg Ammoniaklösung vom spez. Gewicht 0,91 einfließen zu lassen.

Zur Herstellung vollkommen emulgierbarer Massen aus Asphalt, Teer, Pech und anderen unlöslichen Stoffen ähnlicher Abstammung vermischt man nach **D. R. P. 250 275** 250 kg eingedickter, mit Kalkmilch neutralisierter Sulfitablauge in einem Rührgefäß mit 250 kg einer Lösung von Asphalt in Teer und Teeröl, setzt dann abwechselnd Wasser und obiges Asphalt-Teergemisch zu bis von letzterem 1250 kg verbraucht sind und erhält so ein homogenes, mit Wasser vollkommen emulgierbares Produkt, das in getrocknetem Zustande seiner Wasserbeständigkeit wegen als Anstrichmittel oder auch mit Chlormagnesiumlauge, Teer oder Mineralöl als Staubbindemittel und mit Schwermetallsalzen als Imprägnierungsmittel verwendet werden kann.

Vgl. das sehr ähnliche Verfahren der **Anm. N. 11 023, Kl. 30 i,** nach deren Angaben man aus 2 Tln. Sulfitablauge und 1 Tl. Teer durch gründliches Verrühren zur salbenartigen Konsistenz eine zu denselben Zwecken dienende wasserlösliche Teer- oder Teerölmasse gewinnt.

Zur Überführung der Rückstände von der Erdölreinigung, (Säureharze) in wasserlösliche Produkte, wäscht man das Material etwa 5—8 mal in einer Knetmaschine mit stets zu erneuerndem Wasser oder verdünntem Alkali, bis das gelatinös werdende Produkt plötzlich wasserlöslich wird. Zur Aufarbeitung der Waschsäure des Erdöles mischt man sie nach einer Abänderung des Verfahrens mit 33% des Gewichtes vom angewendeten Monohydrat Wasser und mit dem achten Teil Steinkohlenteer vom Siedepunkt 200—300°, läßt erkalten, absitzen, zieht nach 12 Stunden die abgeschiedene freie Schwefelsäure ab und entfernt aus der Säureharzteerlösung die letzten Säurereste mit Natronlauge. Aus der neutralen Säureharzteeröllösung entfernt man das Teeröl durch Abdestillieren und gewinnt so als Destillat abermals Lösungsmittel für Säureharze und als Rückstand nach der Ausblasung mit Wasserdampf einen neutralen Asphalt vom spez. Gewicht 1,050 und den Eigenschaften eines normalen Goudrons. Er eignet sich für den Straßenbau, für die Dachpappenfabrikation, zur Herstellung von Isolierplatten und als Brikettbindemittel. Die so erhaltenen Säureharze eignen sich zur Straßenbesprengung, für die Wagenfettfabrikation oder nach Abstumpfung der Säure als Bohröle. **(D. R. P. 258 608 und 261 777.)**

Durch Behandlung der bei der Schmierölraffination erhaltenen Naphthensäuren mit der dreifachen Menge rauchender Schwefelsäure erhält man ein dunkel gefärbtes Öl, das erheblich zähflüssiger ist als das Ausgangsmaterial, 2,86% Schwefel enthält und mit Wasser eine recht gut haltbare Emulsion liefert, so daß diese sulfierten Naphthensäuren für die Textilindustrie einigen Wert hätten, wenn ihr durchdringender Geruch der allgemeinen Verwendung nicht im Wege stünde. **(J. Davidsohn, Seifens.-Ztg. 42, 285.)**

Mit Wasser haltbare Emulsionen aus rohem Montanwachs erhält man, wenn man dieses mit 3,8% festem Ätzalkali in verdünnter wässeriger Lösung evtl. unter Zusatz von Schutzkolloiden wie Seife unter Druck verkocht, bis eine Probe mit kaltem Wasser leicht emulgierbar ist. Die Emulsion eignet sich nach Zusatz von Paraffin oder anderen wasserunlöslichen Stoffen zur Herstellung wasser- oder gasdichter Papiere. **(D. R. P. 335 996.)** — Vgl. **Bd. II [161].**

389. Erd-(Mineral-)ölemulsionen.

Über Erdölseifen und ihre Löslichkeit in Erdöl siehe **Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 225.**

Zur Umwandlung schwerer Erd- oder Harzöle in ein zum Einfetten von Wolle geeignetes Produkt behandelt man ein Gemenge von 25 Tl. Ölsäure und 75 Tl. Mineralöl, kochend mit 3 bis 6 Tl. chlorsaurem Kali oder 15—18 Tl. Chlorkalk, zersetzt die Masse unter Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure, wäscht mit Wasser und entwässert das gewonnene Produkt mit Seesalz oder Chlorcalcium. **(D. R. P. 39 946 und 45 011.)**

Zahlreiche weitere Vorschriften finden sich z. B. in **Seifenfabr. 1901, Nr. 48.**

Eine glatte Erdölemulsion in beliebigem Gemenge mit Wasser erhält man durch Schütteln von Erdöl und sehr feinverteiltem basischem Kupfersulfat. Man kann so geléeartige Emulsionengewinnen, die 97 % Öl enthalten. **(S. P. W. Pickering, Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 2265.)**

Um Petroleum klar wasser- und spritlöslich zu machen, emulgiert man es mit Terpentinöl und trägt die Emulsion in eine Seife aus oleinsäureglyceridreichem Fett oder Olein (das ist ausgefrorenes Olivenöl) und Kalilauge ein. Die Bildung des Präparats erfolgt ohne Zuführung von Wärme; es ist im Handel unter dem Namen „Terpipetrol" bekannt. **(A. Gawalowski, Chem. u. techn. Ztg. 1917, 89.)**

Zur Bereitung leicht und beständig emulgierbarer Mineralöle und Mineralseifen behandelt man Ölsäure mit überschüssigem verdünnten Ammoniak und vermischt das Produkt evtl. in konzentriertem Zustande mit etwa der gleichen Menge Mineralöl und etwas Türkischrotöl. Man erhält beim Verdünnen mit Wasser zunächst eine Emulsion, bei weiterer Verdünnung einen käsigen, fettigen Absatz, und mit heißem Wasser eine Emulsion, die durch Alkalizusatz an Beständigkeit gewinnt. Da die Verwendung des Öles in der Spinnerei jedoch die Gegenwart von Alkali ausschließt, setzt man Ammoniak oder Magnesia zu und erhält so eine neutrale oder schwach alkalische Mineralölemulsion. **(E. Junginger, Seifens.-Ztg. 1907, 337 u. 358.)**

Zur Herstellung von Mineralölemulsionen, die sich zur Verwendung für Appreturmassen, in der Spinnerei, in der Lederindustrie und zur Entfernung von Mineralölflecken aus Stoffen eignen, kocht man nach **D. R. P. 159 220** 1 kg der nach **D. R. P. 113 433** hergestellten gelatineartigen Monopolseife **[395]** gelöst in 1 l Wasser, mit 100—300 g Mineralöl. Die klare gleichmäßige Mischung löst sich zu 5—10 g im Liter völlig klar bis schwachmilchig auf. Bei Anwendung von mehr Mineralöl (bis etwa 1 kg) bleibt die Mischung auch klar und gibt mit Wasser stärkere Emulsionen, die sich tagelang halten.

Zur Herstellung eines mit Wasser eine bleibende Emulsion bildenden Schmiermittels behandelt man Vaselinöl nach **D. R. P. 159 526** mit Luft, setzt 20% Wollfett zu und verrührt mit Wasser zu einer homogenen Mischung.

Man kann nach **F. P. 446 009** Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Vaselinöl, auch dadurch in emulgierbare Form überführen und ein Wasch- oder Reinigungsmittel herstellen, daß man 0,25 l des Öles mit 50 g Krystallsoda, 20 g Pottasche, 5 g Natriumsuperoxyd, etwas Wasser und Alkohol einige Zeit im Autoklaven auf 80° erhitzt.

Über wasserlösliche Mineralöle siehe auch die Notizen in **Farbe und Lack 1912, 326.**

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung hochsiedender, emulgierbarer Kohlenwasserstoffe und Mineralöldestillate ist in **D. R. P. 256 764** beschrieben. Man erhitzt die Kohlenwasserstoffe so lange mit anhydridhaltiger Schwefelsäure oder mit schwefliger Säure, bis das sich über dem entstehenden Teer abscheidende helle Öl in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar ist. Man mischt beispielsweise 100 Tl. eines deutschen Mineralöldestillates mit 200 Tl. Oleum (15—20%) und sorgt durch Regelung des Schwefelsäurezuflusses zugleich mit einer Heiz- und Kühlvorrichtung, daß die Temperatur zwischen 100 und 110° gehalten wird. Nach etwa 30 Minuten überläßt man das Gemisch der Ruhe und kann dann nach etwa 5 Stunden den Säureteer mit den Sulfosäuren abziehen, während das emulgierbare Öl, etwa 60 Tl., zurückbleibt. Man befreit es durch Stehenlassen bzw. Rühren von der mechanisch gebundenen schwefligen Säure. Der Säureteer enthält noch etwa 10 Tl. wasserlösliches Öl, das man durch Auspressen gewinnen kann, wodurch sich die Ausbeute auf 70% erhöht. Nach dem Zusatzpatent erwärmt man das emulgierbare Produkt mit 9 Tl. 12proz. Natronlauge, die man allmählich zugibt, fortschreitend bis auf 105°, entfernt so das Wasser, und erhält ein helles, blankes Öl, das sehr viscos ist und mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar absolut neutrale Emulsionen liefert. Das Produkt soll vor allem als Schmiermaterial dienen. **(D. R. P. 263 353.)**

Um Mineralöle dauernd wasserlöslich bzw. emulgierbar zu machen, verrührt man eine aus sulfuriertem Pflanzenöl und Natronlauge nach Verdampfung des Wassers erhaltene feste Seife mit Formaldehyd und Ölsäure und erhitzt dieses Produkt mit der mehrfachen Menge Mineralöl, bis eine klare Lösung entstanden ist. Man erhält so mit Ricinus- oder auch Rüb- oder Olivenöl ein Zwischenprodukt, das große Mengen Mineralöl in dauernd emulgierbare Form überzuführen vermag. **(D. R. P. 309 890.)**

Über Erdwachsseifen und -emulsionen siehe **[261]**, über Wachsemulsionen **[335]**.

390. Dericin-, Boleg-, Duronemulgierpräparate.

Ein gleichmäßig mit Mineralölen und Wasser mischbares Produkt wird nach **D. R. P. 104 499** hergestellt durch 1—2stündiges Erhitzen von Ricinusöl auf etwa 300°, bis der Gewichtsverlust, den das Öl bei dieser Behandlung erleidet, 10—12% beträgt. Das aus der Retorte austretende Öl zeigt bei 20° gegenüber Wasser = 1 eine Viscosität von etwa 140. Es eignet sich wegen seiner gleichmäßigen Mischbarkeit mit Mineralöl und Wasser besonders zur Herstellung von Salben und viscosen Schmierölen, ist unter dem Namen „Dericinöl" bekannt und zeichnet sich durch seine Neutralität aus, die seine Verwendung in der Kosmetik ermöglicht.

Das gleiche oder ähnliche Produkt mit Namen Floricin unterscheidet sich vom Ricinusöl, das in 90proz. Alkohol löslich und in Mineralölen fast unlöslich ist, durch seine völlige Unlöslichkeit in 90proz. wie auch in absolutem Sprit. Überdies ist das grünfluorescierende, ölartige Prä-

parat leicht mischbar mit Petroleumäther und flüssigem Paraffin und gibt innerhalb weniger Minuten Emulsionen mit 10—100% Wassergehalt, die sich allerdings nur 12—24 Stunden halten. **(G. Fendler, Ber. Pharm. Ges. 1904, 135.)**

Zur Herstellung emulgierender Mineralöle mischt man die Rohöle nach **D. R. P. 122 451** mit 15—25% rohem, wasserfreiem, blondem Harzöl, erhitzt mit direktem, feinverteiltem Dampf auf 100° und kocht unter Zusatz von 5—7% 40grädiger Natronlauge 20—30 Minuten, bis sich das Öl von der Harzseifenlauge leicht und klar scheidet. Nach $^1/_2$ Stunde zieht man das klare Öl, das noch etwa 3% überschüssige Lauge enthält, von der unteren Harzseifenlauge ab und oxydiert es bei schließlich 110° durch einstündiges Einblasen von Luft, wobei das verdampfende Wasser ersetzt werden muß; schließlich wird das Öl noch 1 Stunde bei 1—1$^1/_2$ Atm. Druck erhitzt und dann in erkaltetem Zustande abgelassen. Es bleibt klar und liefert haltbare Emulsionen. Nach dem Zusatzpatent behandelt man die Mineral- oder Teeröle in der Weise vor, daß man sie unter Erneuerung des verdampfenden Wassers mit 50—75 Tl. Kondenswasser und einem Klebstoff auf 100—125° erhitzt, bis eine klare Lösung ensteht. Man mischt z. B. die nach dem Hauptpatent erhaltenen wasserlöslichen Öle im Druckapparat mittels Druckluft mit 50—75 Tl. 50—60° warmem Kondenswasser unter evtl. Zusatz von 0,15—0,5% Gelatine und erhitzt nun bei langsam steigender Temperatur für Öle von 0,885—0,900 auf 115° für Öle von 0,900—0,925 auf 125° unter Ergänzung des verdampfenden Wassers und ständigem Einleiten von Druckluft, bis nach etwa 1 Stunde eine abgekühlte Probe auf einer Glasplatte klar bleibt. Man kann die Öl-Wassermischung auch nach der Behandlung mit Druckluft in einem Druckgefäß durch Überhitzen mittels indirekten Dampfes einem Druck von 1—1$^1/_2$ Atm. aussetzen. **(D. R. P. 129 480.)** Schließlich behandelt man nach einer weiteren Abänderung zur Herstellung leicht und haltbar emulgierender, wasserlöslicher, aromatischer Kohlenwasserstoffe die Rohprodukte nach evtl. Zusatz von Alkali mit Druckluft oder Ozon vor, vermischt sie im Druckluftstrom mit den nach dem Hauptpatent gewonnenen wasserlöslichen Mineralöl-Harzölmischungen bei 50—70°, drückt das Gemenge in mit Abblasventil versehenen Druckdestillierapparaten unter 0,5—1 Atm. und läßt dann langsam abkühlen. **(D. R. P. 155 288.)**

Diese unter dem Namen Bolegöl bekannten Textilöle durchdringen die Filzstreifen der Spindeln leicht und eignen sich überhaupt zur Vorbehandlung von Jute und Wolle für den Spinnprozeß. Ihres Wassergehaltes wegen wirken sie kühlend und können daher mit Vorteil zur Schmierung leichter Lager dienen. **(Monatsschr. f. Textilind. 1904, 387.)**

Zur Herstellung einer konsistenten, gelb gefärbten Ölemulsion von etwa 20% Ölgehalt, die in der Kälte ebenso wie in der Siedehitze beständig ist, kocht man nach **D. R. P. 188 712** 400g Stearinsäureamid [384] mit 240g des Natronsalzes einer höheren Fettsäure in 4 l Wasser und gießt die so erhaltene milchige Flüssigkeit in ein Gemenge von 2000 g schwerem Zylinderöl mit 4 l heißem Wasser. Man kocht sodann bis das Mineralöl in der Emulsion vollkommen homogen verteilt ist und rührt bis zum Erkalten. Zur Herstellung einer konsistenten weißen Ölemulsion gilt diese Vorschrift mit 2 kg hellem Schmieröl. Leichtflüssige, hellgelb gefärbte Emulsionen gewinnt man z. B. aus 300 Tl. Stearintoluidid, 350 Tl. Natronsalz einer höheren Fettsäure, 4000 Tl. Wasser durch Verkochen der milchigen Flüssigkeit mit 2000 Tl. neutralem Wollfett und 3350 Tl. heißem Wasser. In ähnlicher Weise erhält man aus Stearinxylidid oder Ricinolsäureanilid in jedem Falle 20proz. Emulsionen des betreffenden Öles oder Fettes, deren Beständigkeit von der Höhe des Wasserzusatzes unabhängig ist, so daß sie sich nicht nur zur Salbenbereitung allein eignen, wie z. B. die Produkte des **D. R. P. 186 917.**

Diese mit Amiden und Aniliden höherer Fettsäuren gewonnenen, fast seifenfreien, auch bei großem Überschuß an freier Ölsäure haltbaren Emulsionen sind unter dem Namen Duronpräparate bekannt. Sie emulgieren sich leicht auch mit sonst schwer verarbeitbaren Mineralölen und zeigen die Fähigkeit, tierischen Fetten und Ölen, auch Fischölen, den Geruch zu nehmen. **(E. D. van Tassel, J. Am. Leath. Chem. Assoc. 9, 286.)**

391. Textilöle, Literatur, Allgemeines, Anforderungen.

Erban, F., Die Anwendung von Fettstoffen und der aus ihnen hergestellten Produkte in der Textilindustrie. Halle a. S. 1911.

Vorschriften zur Selbstherstellung von Textilölpräparaten bringt **Schimetschek** in **Seifens.-Ztg. 1920, 507.**

Über Textilöle siehe auch die Arbeit von **M. Bottler** in **Zeitschr. f. ges. Textilind. 16, 306** u. **329.**

Wollöle oder Wollschmälzöle sind fette, nicht trocknende, tierische oder pflanzliche Öle, die, wie z. B. technische Ölsäure oder Kompositionen verschiedener Fettsäuren, und ihre dünnflüssigen unter Vermittlung von Alkali gebildeten wässerigen Emulsionen zum Einfetten der Wolle vor dem Spinnen dienen, um ihr leichteres Gleiten durch die Kardenmaschine und das feste Haften des weich erhaltenen Fadens auf den Spindeln zu bewirken.

W. Herbig teilt diese Fettstoffe ein in Schmälzöle, die als Woll-, Spick- oder Spinnöle bekannt sind und der Wollfaser die für den Krempel- und Spinnprozeß nötige Geschmeidigkeit verleihen sollen, und in sulfurierte Öle, die vorzugsweise bei der Behandlung der Baumwolle als Türkischrotölpräparate eine bedeutende Rolle spielen.

Je nach dem Verwendungszweck sind diese Öle naturgemäß verschieden zusammengesetzt und es wird nur der Fachmann entscheiden können, welche von den folgenden Vorschriften seinen

Zwecken am dienlichsten ist. Die Grundbedingung ist aber stets, daß die Einfettungsmittel keine unverseifbaren Bestandteile, also z. B. rohes Mineralöl, enthalten, da diese in dem folgenden Walkprozeß, der in einer durch Seifenbehandlung bewirkten Entfettung der Wolle besteht, auf dem Materiale verbleiben würden. (s. u.) Es ist daher für manche Zwecke auch nicht einmal angängig, Wollfettoleine zu verwenden, da sie häufig bis zu 50% unverseifbare, kohlenwasserstoffähnliche Bestandteile enthalten. Immerhin ergeben auch diese Stoffe bei richtiger Arbeitsweise verwendbare Handelsprodukte. Die mineralischen Öle haben als Zusatzstoff zu Textilschmälzölen tierischer und pflanzlicher Art jedenfalls den Vorteil, daß sie die Selbstentzündung der geschmälzten Ware herabmindern, sofern ihr Flammpunkt nicht zu niedrig ist. Allerdings soll man nach **Rasser** mit dem Mineralölzusatz nicht zu weit gehen, da man bei größeren Gaben viel mehr Seife zum Waschen der Ware braucht. **(Zeitschr. f. Öl- u. Fettind. 1920, 662.)**

Nach **A. Scheurer** läßt sich die Gefahr der Fleckenbildung auf Geweben bei Verwendung von Mineralschmierölen in der Färberei vermeiden, wenn man Mineralöle benutzt, die völlig frei sind von Paraffin. **(Ind.-Ges. Mühlh. 81, 18.)**

Um Mineralöle auf Geweben kenntlich zu machen, mischt man den Textilölen lichtunechte und waschunechte Teerfarbstoffe, z. B. 0,1% ölsaures Methylviolett zu (erhalten aus der Farbbase und käuflicher Ölsäure) und vermag so die leicht erkennbaren Ölflecke vor der weiteren Behandlung der Gewebe durch Seifen zu entfernen, so daß nach dem Bleichen oder Färben keine Fleckenbildung auftritt. **(D. R. P. 248 522.)**

Von einem guten Schmälzpräparat wird verlangt: Hoher Fettgehalt und gute Emulsionsfähigkeit, keine Neigung zu Oxydation (die zur Selbstentzündung der Wolle führen kann) und zur Verharzung, die das Klebrigwerden der Stoffe begünstigt, ferner Neutralität, niedriger Erstarrungspunkt, leichte Verseifbarkeit und die Möglichkeit, das Schmälzöl durch Auswaschen völlig beseitigen zu können. Die gebräuchlichen Prüfungsarten zur Ermittlung dieser Eigenschaften erörtert **R. Hartig, Zeitschr. f. Textilind. 23, 104 u. 112.**

Besonders wichtig ist, daß die Schmälz- und Spicköle völlig frei von trocknenden Ölen und deren Säuren sind und auch keine Harzöle, Mineralöle oder sonst unverseifbare Bestandteile enthalten, da sie sich sonst in der Walke ohne Alkalizusatz überhaupt nicht auswaschen lassen. **(Welwart, Seifens.-Ztg. 1907, 185.)**

Auch ungesättigte Öle von Art des Olivenöles liefern mit Seifen aus Schwermetallen Verbindungen, ähnlich wie die trocknenden Öle, so daß auch jene beim Arbeiten mit ölbehandelten Textilwaren in Metallapparaten schädlich wirken können. Besonders Kobalt, Mangan, Chrom und Blei verbinden sich leicht mit den ungesättigten Ölen, Aluminium und Zink nur in geringem Maße, Eisen und Kupfer stehen in der Mitte. **(W. Mackey** und **H. Ingle,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 463.)**

Der Wert eines Spinnöles wird nach seinem Gehalt an verseifbarem und daher leicht aus der Ware entfernbarem Öl beurteilt. Statt des teueren Olivenöles verwendet man als Ausgangsmaterial das billigere Erdnußöl oder noch besser Olein, das schon in der Kälte leicht mit Soda verseifbar und daher schnell auswaschbar ist.

Die Schmälz-(Spick- oder Spinn-)öle werden mit einem Gesamtfettsäuregehalt von 10—80% (Gewichtsprozente) in den Handel gebracht. Die Fabrikationskosten eines Spinnöles sind daher in erster Linie durch den Fett- bzw. Fettsäuregehalt bedingt. Als sehr billige Spinnöle werden Produkte angetroffen, die etwa 10% Olein enthalten, das durch Ammoniak zum Teil verseift und mit Carraghenschleim verdickt ist. Ein Überschuß an Salmiak macht das Produkt bröcklig und grießlich. In einem guten Spinnöl sollen mindestens zwei Drittel des Fettes in unverseiftem Zustande als fettes Öl vorhanden sein, da die Seifenlösung kein Einfettungsvermögen besitzt, sondern lediglich das fette Öl in Emulsion enthalten soll. Spinnöle werden in den verschiedenartigsten Zusammensetzungen hergestellt, z. B. Gemenge von Olein mit Spiritus, zum Teil mit Ammoniak verseift, fette Öle bei Gegenwart von Spiritus, zum Teil mit Kalilauge verseift, sulfurierte Öle (mit Ausnahme des Ricinusöles) mit Alkalien neutralisiert, Gemenge von Olein und fetten Ölen mit Alkali neutralisiert usw. Für 100 kg Wolle rechnet man nach **Welwart (Seifens.-Ztg. 1912, 1282)** etwa 10—12 kg Olein, 15 l 60—65° warmes Wasser und 1 l Ammoniak.

Am besten eignet sich das Talgolein und die aus vegetabilischen Fettsäuren gewonnenen blonden Oleine, die jedoch zu teuer sind, um allein verwendet zu werden, so daß man sie neuerdings in steigendem Maße zusammen mit reinem Mineralöl verwendet. Nach **O. Heller** eignen sich solche Fett-Mineralölgemische, die sogar bis zu 50% des Mineralöles enthalten, trotz der oft ausgesprochenen gegenteiligen Ansicht sehr gut zur Wolleinfettung, doch ist darauf Bedacht zu nehmen, daß diese Spinnöle später zur Vermeidung der Fleckenbildung sorgfältig aus der Wolle ausgewaschen werden, wobei man sich möglichst reinen Wassers bedienen muß, das keine Salze, namentlich nicht Kalk, Tonerde oder Eisen enthält. **(Seifenfabr. 32, 386,** vgl. auch **W. Oelsner, Seifens.-Ztg. 39, 985.)**

Als Ersatz für die aus ausländischen Ölen und Fetten erzeugten Wollschmälzpräparate eignen sich in vollem Maße Kombinationen von Seifen mit den unter dem Namen Hexalin und Methylhexanol bekannten hydrierten Phenolen. Besonders Hexalin-Mineralölemulsionen werden für Textilzwecke von **Welwart** in **Seifens.-Ztg. 1922, 611** empfohlen, da sich diese Erzeugnisse in hochkonzentriertem Zustande und darum auch frachtlich billig herstellen lassen.

392. Wollschmälzöle, Herstellungsbeispiele.

Praktische Erfahrungen über Untersuchung, Begutachtung und Herstellung von Wollschmälz- und Wollspickölen bringt **E. Welwart** in **Zeitschr. f. Textilind. 1921, 485 ff.**

Für Wollschmälzzwecke eignen sich in erster Linie: Oliven-, Rüb-, Colza-, Cotton-, Baumwollsamen-, Sesam-, Speck- und Talgöl, weniger gut die Öle mit trocknenden Eigenschaften, wie Nuß- und Mohnöl. Olein von guter Eignung darf erst unter 10° erstarren.

Nach **F. Erban** lassen sich die für das Schmelzen von Streich- und Kunstwollen nötigen Neutralfette und -öle durch Einrühren von Elain und Mineralölen in Ölsäureammoniakseifen herstellen, während für die Kammgarnspinnerei geringe Mengen Neutralöl nötig sind und wohl auch während des Krieges beschaffbar waren. Zum Batschen der Jute verwendet man Trane oder Tranmineralölmischungen, zum Weichmachen der Garne Seifenlösungen, in der Appretur geeignete Kombinationen von Öl- und Fettsäuren. In der Druckerei, als Zusatz zu den Verdickungen lassen sich die Neutralöle nicht ersetzen. **(Seifenfabr. 35, 557.)**

Zur Herstellung von Wollschmälzfett (flüssiges Spicköl) werden 25 kg Pottasche in 200 kg heißem Wasser gelöst und zum Kochen gebracht. Nun setzt man unter Rühren 150 kg destilliertes Olein zu und läßt sieden, bis eine gleichmäßige Masse entsteht, der man 30 kg 10grädigen Salmiakgeist zusetzt. Nebenher hat man 2 kg Carragheenmoos in 330 kg Wasser 2—3 Stunden gekocht und durch ein Sieb gerührt. Dieser Pflanzenschleim wird in die milchartige zähe Masse eingerührt, man läßt auf 70° abkühlen, rührt 20 l Alkohol dazu, läßt weiter abkühlen, und nimmt den an der Oberfläche schwimmenden Schaum ab. **(Farbenztg. 17, 2821 und 18, 53.)**

Zur Herstellung einer Wollschmälzemulsion auf warmem Wege hängt man am Abend in 1000 kg Wasser und 12 kg Ammoniaksoda, die sich in einem mit Dampf heizbaren Kessel von 1500 kg Fassungsraum befinden, 12 kg in 3—4 Säcke verteiltes Carraghenmoos ein, kocht am nächsten Morgen 2—3 Stunden, zieht die Säcke mit den Rückständen des Mooses heraus, läßt ablaufen und preßt den Inhalt gelinde, um keine unlöslichen Bestandteile durchzudrücken, fügt nun 8 kg Salmiakgeist (0,910) und 2,5 kg Natronlauge von 38° Bé hinzu, kocht noch 1 Stunde und läßt dann abkühlen. In diese auf etwa 40—50° abgekühlte Masse läßt man nun unter sehr kräftigem Rühren 100 kg des zur Verfügung stehenden vegetabilischen Öles, am besten Olein, in dünnem Strahl zufließen, überzeugt sich sodann von der Klumpenfreiheit und Gleichmäßigkeit der Masse und gießt die halbwarme Emulsion durch ein Filtertuch, das man direkt neben dem Kessel auf einem Rahmen gespannt über dem Aufbewahrungsgefäß des Schmälzöles aufhängt. Verwendbar sind Oliven-, Rüb-, Cotton-, Baumwollsaat-, Sesam-, Speck-, Talgöl oder auch Olein, das jedoch erst unter 8° R erstarren darf. Mineralöle greifen die Stahlkratzen stets an, doch kann man sie wenigstens als Streckmittel verwenden.

Zur Gewinnung eines Wolleinfettungsmittels wird neutrales Wollfett nach **D. R. P. 110 634** mit kaltem Aceton behandelt, wobei ein fester, wachsartiger, in dem 30fachen Volumen siedenden Acetons löslicher Körper übrigbleibt, der für kosmetische Zwecke und für die Zurichtung feiner Textil- und Lederwaren verwendet wird. Die Acetonlösung wird abgedampft und man erhält ein gelblichrot bis braun gefärbtes, riechendes, harzig-klebriges Produkt, das als solches mineralischen und anderen Ölen zur Erhöhung ihrer Dichtigkeit und Zähigkeit zugesetzt wird oder das man einem weiteren Trennungsverfahren mit Alkohol unterwirft. Die alkoholische Lösung hinterläßt nach dem Abdampfen ein gefärbtes Fett, das als Schmiermittel für Leder und Riemen dient, während der Alkoholrückstand eine ölige, geruchlose Substanz darstellt, die für pharmazeutische und Toilettenpräparate Verwendung finden kann. Das in kaltem Aceton lösliche und in kaltem Alkohol unlösliche Produkt stellt das gewünschte Wolleinfettungsmittel dar. Über die kombinierte Trennung des Wollfettes mit einem Gemenge von Aceton und Alkohol siehe die Patentschrift. Vgl. **[330]**.

Über Herstellung eines pflanzlichen Öles für Spinnzwecke, das schwefelfrei ist und sich in der Kälte mit Soda verseifen läßt, aus dem Öl, das man durch Extraktion von Oliventrestern mit Schwefelkohlenstoff erhält, siehe **F. P. 456 794.**

Das Wollschmälzpräparat, genannt Mucyline, bestand aus einem Gemisch von 9 kg Fettsäure, 9 kg Kaliseife, 5 kg Glycerin von 28°, 10 g Zinksulfat und 25 kg Wasser; zum Gebrauch wurde es auf ein spez. Gewicht von 1,025 mit Wasser verdünnt. **(Dingl. Journ. 216, 372.)**

Zur Behandlung der gegen heiße Seifenlösung empfindlichen, aus Wolle und Baumwolle bestehenden Vigogne verwendet man eine Wollschmälze, die man durch teilweise Verseifung von Olivenöl, Talg, Schweinefett usw. mittels Natronlauge und Pottaschelösung erhält. Letztere werden erwärmt, worauf man das überschüssige Fett oder Öl einfließen läßt, zum Kochen erhitzt und bis zum Erkalten weiterrührt. Das fetthaltige Seifenpräparat bildet, aus reinstem Material bereitet, ein schon in mäßiger Wärme verflüssigbares Produkt, das so direkt zum Behandeln des Gewebes verwendet wird. **(Seifenfabr. 21, 1084.)**

In **Färberztg. 1910, 981** wurde ein Spinnöl Sapon als bestes Schmälzmittel empfohlen, ferner eine selbstbereitete Emulsion von 5 kg säurefreiem Baumöl mit 10 l Kondenswasser und etwas Soda (ungefähr 0,25 kg) für 50 kg Wolle. Bei Ersatz des Baumöles durch Rüböl dürfen die Garne nicht lange liegen bleiben, sonst verharzt das Öl und wäscht sich dann schwer aus.

Oder: 75 kg Öl (Oliven-, Rüb- oder Ricinusöl) werden mit 25 kg einer 5—10proz. Ätzkalilösung vermischt oder man nimmt auf 45 kg vegetabilisches Öl und 5 kg Olein 40—45 kg einer 5—10proz. Kalilauge. Als Alkali kann auch Ätznatron oder Soda, statt Wasser Abkochung von isländischem Moos genommen werden. **(Österr. Woll- u. Lein.-Ind. 1902, 1109.)**

Über das Schmälzmittel Spiccolit siehe **Färberztg. 1905, 354** und **Österr. Wollen- u. Leinenind. 1906, 25. Ebd. 1892, 506** u. **784** finden sich Angaben über ein als Lactolein im Handel befindliches Kammwollschmälzpräparat und Vorschriften zur Herstellung von Schmälzölen, z. B. (für 100 kg Wolle) aus einer verkochten Mischung von 15 kg Olein, 4 kg Olivenölseife, 3 kg Ammoniak, 3 kg Baumöl und 100 l Wasser usw.

Über Ersatzbaumöl zum Wolleschmälzen siehe **Färberztg. 1891/92, 143.**

In **F. P. 207 177** ist die Herstellung des sog. Oleofilicins für Wolle und Kunstwolle beschrieben.

Ölschmälzemulsionen, die mit Wasser entsprechend weiterverdünnt werden, gewinnt man nach **Lard** durch Verkochen von 2,8 Tl. Baumöl, 7,5 Tl. Wasser und 0,25 Tl. Krystallsoda; nach **Mollet** ebenso aus 1 Tl. Öl, $^1/_2$ Tl. Ätzammoniak, $^1/_4$ Tl. Wasser; nach **Gedge** aus 15 Tl. Oliven- oder Rapsöl mit 1 Tl. Ammoniak und 15 Tl. kalkfreiem Wasser.

Für das Schmälzen der Kunstwolle werden folgende Emulsionen angewendet: 5 Tl. Schwarzöl mit 10 Tl. Wasser und $^1/_4$ Tl. Ammoniak oder 22 Tl. Olivenöl, 4,5 Tl. Seife, 60 Tl. Wasser und 1,75 Tl. Ammoniak. — Vorteilhaft ist auch ein Glycerinzusatz, man kann dadurch das fette Öl sogar ganz ersetzen, so z. B. in der Schmälzmischung nach **Herret**: 70 Tl. Glycerin, (80° Bé), 4 Tl. Seife, 24 Tl. Wasser und 2 Tl. antiseptischer Stoffe. Diese Schmälze hat den Vorteil, sich sehr leicht auswaschen zu lassen. **C. Thurm** empfahl (in **Färberztg. 1900, 8**) für Wollmelangen eine Mischung von 1 Tl. Glycerin, 3 Tl. Türkischrotöl, 3 Tl. Wasser. **Sanderon** wendete glycerinhaltige Kaliseifen mit Olivenöl an. **Kösters** empfahl anstatt des meist gebrauchten Olivenöles Emulsionen aus 5 proz. neutralem Wollfett, 15 proz. Oliven- oder Arachisöl, 5—10% Glycerin. (**Vgl. Österr. Wollen- u. Leinenind. 1893, 168** u. **225.**)

393. Spinn-, Spick-, Ringöle (-fette), Duronschmälzen.

Als Spinnöl verwendet man nach **Jenkel, Färberztg. 1905, 353,** in erster Linie Baumöl und Ölsäure der Stearinfabriken oder das sog. Blacköl, das man aus den Walkereiabwässern durch Ansäuern und Ausschmelzen des in ein Jutetuch geschlagenen Fettschlammes mit Dampf von 4—5 Atm. erhält.

Nach **F. Fuchs** und **F. Schiff, Chem. Rev. 1896, 301** bereitet man ein wasserlösliches Spicköl, das zum Fetten der Wolle dient durch Erwärmen von 45 Tl. Olein mit einer wässerigen Lösung von 1,5 Tl. Cocosnußölseife in 34 Tl. Wasser auf 50—60°; dann setzt man etwa 6 Tl. Ammoniakwasser zu, verrührt 7 Tl. Olivenöl in die Masse und füllt mit etwa 6—7 Tl. Ammoniakwasser so lange auf, bis eine Probe der Ölmischung mit Wasser in jedem Verhältnis eine beständige Emulsion liefert.

Ein wasserlösliches Spicköl ist nach **Färberztg. 1892/93, 348** Olein in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung.

Als Ringfette für Spinnereien werden verseifbare Fette verwendet, die entweder nur zusammengeschmolzen oder zwecks Einverleibung von Wasser teilweise verseift werden. Vorschriften für derartige Präparate sind folgende: I. 45 Tl. Talg, 45 Tl. Cocosöl und 10 Tl. Japanwachs werden zusammengeschmolzen. II. 36 Tl. Cocosöl und 12 Tl. Talg werden zusammengeschmolzen, zu der auf 45° C erkalteten Schmelze werden 6 Tl. Salmiakgeist 0,960 langsam in feinem Strahl hinzugerührt, worauf noch 90 Tl. lauwarmes Wasser portionenweise zugefügt und bis zum Erkalten geschlagen wird. Billiges Spinnöl: 30 kg Erdnußöl, 30 kg Olein und 136 kg Wasser werden mit 4 kg 25 proz. Salmiakgeist verrührt. Oder man verwendet: Gleiche Teile Destillat- und Wollfettolein oder für bestimmte Zwecke letzteres allein; für Kammgarnspinner: 40% Sojabohnenöl, 50% raffinierter Tran, 10% Olivenölfettsäure werden bei 60° zusammengeschmolzen. „Sapaline" (für Gardinenspinnereien und Appreturstoffe): 85% Neutral Oil 1 (Standard Oil Co.) und 15% im Vakuum eingedicktes Rüböl (Lardine) oder 85% entscheintes, gewaschenes Pale Oil 0,905 und 15% verdicktes Rüböl. (**Seifens.-Ztg. 1912, 1009, 1043** u. **1260.**)

Eine gute Emulsion stellt man auf folgende Weise her: Am Abend gibt man in einen Kessel von 1500 kg Fassungsraum 1000 kg Wasser, 12 kg Ammoniaksoda und 12 kg Carragheenmoos in 3—4 Säcken und kocht am nächsten Morgen die Masse 3 Stunden, zieht dann die Säcke mit den Rückständen des Carragheenmooses heraus, preßt den Schleim aus den Säcken in den Kessel und gibt 8 kg Salmiakgeist 0,910 und 2,5 kg Natronlauge 38° Bé hinzu, worauf man noch 1 Stunde kocht und darauf abkühlen läßt. Zu der abgekühlten Masse werden 100 kg Olein in kleinen Portionen hinzugerührt, bis eine gleichmäßige, klumpenfreie Emulsion entsteht, die man halbwarm filtriert und kalt in Versandfässer bringt. Man filtriert die Masse zweckmäßig durch eine während des Kochens abgeflantschte, mit Filtertuch bespannte Bodenöffnung des Kessels, so daß der eigene Druck des Öles das Durchlaufen bewirkt.

F. S. Kapf, Leipz. Textilztg. 1907, 56 empfiehlt als Wollschmälzöle Gemenge von Stearinsäureamiden und -aniliden [384]. Diese Fettstoffe geben, mit Wasser aufgequellt, pastenartige Massen, aus denen sich mit Öl und Wasser verkocht monatelang haltbare, 10—30 proz. Emulsionen herstellen lassen. Z. B. 1. 400 g Stearinsäureamid, 240 g Natronseife, 4 l Wasser, geben verkocht eine milchige Mischung, der man 2 kg Zylinderöl und 4 l heißes Wasser zugibt und nochmals gut verkocht. 2. 300 g Stearinsäuretoluidid, 350 g Natronseife, 4 l Wasser werden verkocht, dann 2 kg Wollfett und 3,350 l Wasser zugesetzt, nochmals verkocht; ergibt eine hellgelbe, leichtflüssige

Emulsionsmasse. Ebenso ist Stearinsäurexylidid anwendbar. 3. 300 g Ricinussäureanilid, 350 g Natronseife und 4 l Wasser werden verkocht, 2 kg Erdnußöl und 3350 ccm Wasser zugefügt und nochmals gekocht. Diesen Duronschmälzpräparaten [390] darf man nur Neutralfette zusetzen, da sie durch freie Säuren auch schon durch Ölsäure zersetzt werden. Nach **Spieß** kann man derartige Emulsionen auch mit Zusatz von freier Ölsäure herstellen, in der Weise, daß man 8 Tl. des als Duronemulsionskörper in den Handel gebrachten Produktes mit 12 Tl. Olivenöl, Erdnußöl oder Ölsäure mischt und mit wenig Wasser zu einer homogenen, milchigen Masse verkocht, die nach Bedarf weiter verdünnt werden kann.

394. Literatur und Allgemeines über Türkischrotöl.

Deutschl. Türkischrotöl (Schmierseife u. a.) 1/2 1914 E.: 3 548; A.: 28 266 dz.

Felsen, F., Türkischrot und seine Konkurrenten. Eine kritische Zusammenstellung. Berlin 1911.

Eine eingehende Abhandlung über Zusammensetzung und Wirkung des Türkischrotöles von **A. Müller-Jacobs** findet sich in **Dingl. Journ. 251, 449** u. **547** und **254, 302;** vgl. **L. Liechti** und **W. Suida, Technolog. Gew.-Mus. Wien 1884, 59** und **H. Schmid, Dingl. Journ. 254, 346.**

Über die Herstellung von Türkischrotöl und Seifenpräparaten für Färbereizwecke siehe auch die Arbeiten von **F. Erban** und **A. Mebus, Zeitschr. f. Farbenind. 1907, 169** u. **185.**

Beiträge zur Kenntnis der Türkischrotöle und ähnlicher Präparate bringt **N. Welwart** in **Chem.-Ztg. 1921, 990.**

Vgl.: Türkischrot und seine Konkurrenten von **F. Felsen** in **Zeitschr. f. Farbenind. 1911, 88.**

Die technische Sulfierung des Ricinusöles beschreibt **F. C. Krist** in **Seifens.-Ztg. 1913, 591.** Vgl. auch **Jahrg. 1907, 70** u. **606; 1912, 7;** ferner **Ubbelohde,** Chemie, Analyse und Gewinnung der Öle, Bd. I, 158; **Benedikt-Ulzer,** Analyse der Fette und Wachsarten, 346; **Hefter,** Bd. III, 486 u. a.; **F. Erban,** Die Garnfärberei mit den Azoentwicklern. Berlin 1906.

Über die Herstellung des Türkischrotöles aus Ersatzstoffen in den Kriegsjahren 1914—1916 berichtet **J. Gärth** in **Seifens.-Ztg. 1917, 176** u. **199.**

Untersuchungsergebnisse über Türkischrotöle bringt **W. Herbig** in **Färberztg. 25, 194.**

Über Ricinusölsäure siehe die eingehende wissenschaftliche Arbeit von **B. Rassow** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, I, 316.**

Diese in der Textilindustrie vielfach verwendeten Produkte werden durch Einwirkung starker Schwefelsäure auf Öle von Art des Ricinusöles gewonnen. Der Kondensations- und Polymerisationsvorgang führt zu einer Zahl verschiedener Körper, deren Konstitution nur zum Teil aufgeklärt ist. Man verwendet die sulfonierten Öle in der Färberei und Druckerei, zur Herstellung von Bleich-, Appretur-, Spinnöl- und Schlichtmitteln.

Die Türkischrotölbildung entspricht der Emulsionierung und Verseifung der fetten Öle insofern, als alle drei Vorgänge die Bildung wasserlöslicher oder in Wasser leicht verteilbarer Fettstoffe bezwecken. Dies geschieht beim Emulsionieren auf mechanischem, bei der Verseifung und Türkischrotbildung auf chemischem Wege, und zwar entstehen im ersteren Falle die wasserlöslichen Alkalisalze der Fettsäuren, bei der Rotbildung hingegen komplizierte Gemische aus freien Fettsäuren, deren Polymerisations-, Kondensations- und Sulfurierungsprodukten, sulfurierten Diglyceriden und wechselnden Mengen unveränderter Triglyceride. Durch Neutralisation mit Alkalien erhält man dann Produkte, die als Türkischrotöle bezeichnet werden.

Nach den Untersuchungen von **W. Fahrion** sind die wirksamen Bestandteile der Türkischrotöle nicht die sulfonierten Fettsäuren, sondern innere Ester der entsprechenden Oxysäuren, also im Falle des Ricinustürkischrotöles die Polyricinolsäuren. Man vermag durch viertelstündiges Kochen der Türkischrotöle mit verdünnter Salzsäure die organisch gebundene Schwefelsäure quantitativ abzuspalten, während die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge nur zur teilweisen Abspaltung führt und der Rest durch Kochen mit Salzsäure abgetrennt werden muß. **(Seifenfabr. 35, 365, 391 u. 415.)**

Zu normalen Zeiten wäre es unrationell, diese wichtigen Präparate aus Fettsäuren darzustellen, doch war es während des Krieges, als jede, auch die geringste Menge Glycerin für die Sprengstoffindustrie gewonnen werden mußte, nötig, sich der Herstellung der Türkischrotöle aus freien Fettsäuren zuzuwenden. Nach **F. Erban,** der diese Versuche unternahm, ergibt jedoch die Sulfierung der Ölsäure bei verschieden energischer Einwirkung der Schwefelsäure niemals klare, homogene Türkischrotölpräparate, sondern bräunliche, mit Flocken durchsetzte Flüssigkeiten oder bei hoher Sulfierung rötlich-braune, salbenartig dicke Massen, die beim Verdünnen in beiden Fällen keine klaren Produkte ergaben. Man kann ferner das sulfierte Öl nur schwierig auswaschen und erhält Präparate, die selten mehr als 66% Gesamtfettsäure enthalten und nach Entfernung des sauren Waschwassers einer schnellen Zersetzung unterliegen. Auch bei der üblichen Neutralisation mit Alkalien erhält man nur beim Einhalten bestimmter Arbeitsweise fast klare Lösungen, und auch in Mischung mit Mineralölen, Neutralfetten oder Fettsäuren kann man mit Lauge oder

Ammoniak nur dann klare Ölprodukte erhalten, wenn die Sulfofettsäuren in nicht zu hohem Verhältnisse zugesetzt wurden. Schließlich erfolgt mit verdünnten Mineralsäuren leichter als bei echtem Türkischrotöl Abspaltung der gebundenen Schwefelsäure, und auch konzentrierte Alkalien salzen diese Produkte aus. Es erscheint demnach ausgeschlossen, die normalen Türkischrotöle, die aus Ricinusöl gewonnen werden, durch die aus Olein hergestellten Produkte ersetzen zu können. **(Seifenfabr. 35, 205.)** Vgl. **Welwart, ebd. S. 118.**

Trotzdem blieb im Kriege, solange Ricinusöl nicht zur Verfügung stand, keine andere Wahl, als zwecks Herstellung des Türkischrotöles zur Ölsäure als Ausgangsmaterial zurückzukehren und die auftretenden Übelstände als unvermeidlich mit in Kauf zu nehmen. Das Charakteristische für Türkischrotöl aus Ricinusöl ist der Schwefelsäureester der Ricinusölsäure, also eine ungesättigte Verbindung, während bei der Sulfurierung des Olivenöles gesättigte Verbindungen erhalten werden, und es wäre daher nach **W. Herbig** durch Versuche festzustellen, ob es nicht gelingt, aus höher ungesättigten Fettsäuren, z. B. Linolsäure, mit Wasserstoffsuperoxyd ricinusölähnliche Fettsäuren zu erhalten, oder geblasenes Rüböl, das im Lande selbst erzeugt werden kann, auf Ersatzstoffe für Türkischrotöl zu verarbeiten. Vgl. hierüber **Seifenfabr. 35, 277.**

Die Wirkungsweise des Türkischrotöles beruht nach **Fr. Kornfeld** auf der Bildung eines widerstandsfähigen Doppelsalzes zwischen dem Tonerdeoleat und dem Alizarinkalk; bei der Behandlung der Faser mit alkalischer Lösung bei höherer Temperatur findet dann Oxydation der Ricinusölsäure zu Dioxystearinsäure statt. Jenes Doppelsalz aus der fettsauren Tonerde und dem Alizarinkalk ist noch nicht der Türkischrotlack, sondern es verwandelt sich in diesen erst während des Dämpfprozesses, wobei unter Ringschluß die Umwandlung von zwei Molekülen Fettsäure unter Wasseraustritt zum Alkoholanhydrid erfolgt. Dementsprechend ist der Türkischrotlack um so widerstandsfähiger, je mehr ungesättigte Säure in die gesättigte Dioxysäure übergegangen ist. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1273.)**

Allen aus dem Ricinusöl unter verschiedenen Bedingungen gewonnenen türkischrotölartigen Präparaten (Monopolseife, Türkonöl, Universalöl und Isoseife) ist die Eigenschaft gemeinsam, daß sie gegen den Kalkgehalt des Wassers unempfindlich sind und länger andauerndes Kochen mit verdünnten Säuren innerhalb bestimmter Grenzen aushalten. Die Rohöle besitzen ferner die Fähigkeit, sich mit Mineral-, Pflanzen- und Harzölen zu emulgieren, so daß sie auch für die Herstellung von Spinnöl, Bohröl und Walköl in Betracht kommen. Ein wichtiges Kennzeichen der Ricinusölseifen ist schließlich ihre Eigenschaft, im Gegensatz zu allen anderen Seifen gegen Wasser insofern beständig zu sein, als sie sich nicht in freie Fettsäure bzw. saure Seifen und freies Alkali spalten. **(J. Gärth, Seifenfabr. 1911, 858.)**

395. Herstellung des Türkischrotöles und der Monopolseife.

Zur fabrikatorischen Herstellung des Türkischrotöles sulfiert man **(Erban)** z. B. 20 kg Ricinusöl während 6 Stunden durch langsames Einlaufenlassen von 5 kg 66grädiger Schwefelsäure, wäscht das Produkt nach 36stündiger Ruhe mit 90 l lauwarmem Kondenswasser, wiederholt diesen Waschprozeß nach 24 Stunden noch zweimal, gießt das saure Wasser ab und neutralisiert das Öl mit etwa 1750 ccm 36grädiger Lauge, bis es, ohne Schaumblasen zu zeigen, klar und durchsichtig erscheint. Dieses Öl von 80—85% Fettgehalt wird zur Gewinnung eines völlig wasserlöslichen Produktes von etwa 60% Fettgehalt verdünnt und abermals mit Natronlauge behandelt. Vgl. **Lochtin, Dingl. Journ. 275, 594.**

Ursprünglich stellte man dieses, damals als Alizarinöl bezeichnete Produkt direkt aus Ricinussamen durch Walzen des Materiales im Beisein konzentrierter Schwefelsäure her. **(D. R. P. 37 315.)**

Bei der Einwirkung von 1 Mol. Schwefelsäure auf 3 Mol. Ricinusöl oder Ricinolsäure bei nicht mehr als 35° erhält man nach Untersuchungen von **M. Tschilikin** unter Aufrechterhaltung der Doppelbindung Ester, die beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zersetzt werden und Ricinolsäure rückbilden oder Produkte geben, die aus zwei oder mehr Molekülen Ricinolsäure bestehen. Arbeitet man mit mehr als 1 Mol. Schwefelsäure, so wird die doppelte Bindung zerstört, beim folgenden Waschen mit Wasser wird eine Hydroxylgruppe eingeführt und man erhält eine gesättigte Säure. Neutralisiert man in dem normalen Einwirkungsprodukt von Schwefelsäure auf Ricinusöl, also in Türkischrotölen die gesamte Schwefelsäure und 25 oder 50% der anfänglichen Ricinolsäure, so erhält man die Monopolseife, eine stark emulgierende saure Seife der sulfonierten Fettsäuren, die verseifbare, zusammengesetzte Ester, Glyceride oder innere Ester enthält. Neutralisiert man das sulfierte Produkt erst, nachdem man es 4 Stunden auf 100° erwärmt hat, so erhält man eine neue Seife mit noch größerer, emulgierender Kraft, die jedoch mit Wasser keine durchsichtige Lösung, sondern eine dichte weiße Emulsion liefert. **(Färberztg. 25, 419.)**

Monopolseife und Türkischrotöl unterscheiden sich nur in der Menge der angewandten Sulfierungsschwefelsäure und in der Aufarbeitung des sulfierten Produktes. Ricinusöl wird zur Herstellung von Monopolseife mit größeren Schwefelsäuremengen sulfiert, als zur Gewinnung des gewöhnlichen Türkischrotöles nötig ist, und das Sulfierungsprodukt wird, nicht wie es bei der Fabrikation des Türkischrotöles geschieht, mit der zur Neutralisation eben oder kaum hinreichenden Alkalimenge in der Kälte versetzt, sondern man erhitzt mit überschüssigem Alkali, wodurch eine gelatineartige Seife resultiert.

Zur Bereitung der Monopolseife verseift man Türkischrotöl, erhalten aus 100 Tl. Ricinusöl und 30 Tl. 66grädiger Schwefelsäure mit mindestens 6% Ätznatron in der Kochhitze, wobei ein trotz der angewendeten größeren Alkalimenge sauer reagierendes Produkt resultiert, das natürlich mit größeren Alkalimengen auch neutral gewonnen werden kann, sich in Wasser klar löst und zu einer seifenartigen Gelatine erstarrt, zum Unterschied von den Türkischrotölen, die auch in hochkonzentriertem Zustande flüssig bleiben. Es werden während des Prozesses nicht nur die durch den Sulfierungsprozeß gebildeten Sulfoleate neutralisiert, sondern es wird auch ein Teil des unveränderten Ricinusöles verseift. Die neue Seife bildet auch mit hartem Wasser keine Ausscheidungen, verringert die Wasserhärte und bewirkt sogar eine Kesselsteinausscheidung beim Kochen, sie regeneriert zersetzte Seifenbäder und ist aus Gespinsten durch Wasser leicht wieder auswaschbar. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man 100 Tl. des sulfonierten Öles mit 60 Tl. 36grädiger Natronlauge auf einmal versetzt, mehrere Tage stehen läßt, die abgeschiedene Seife vcm Glaubersalz abhebt und so lange kocht, bis nach Beendigung des Schäumens eine Probe beim Erkalten gelatinös erstarrt. **(D. R. P. 118 488.)**

Da die so erhaltene Monopolseife im Gegensatz zum Türkischrotöl auch in Gegenwart von kalk- oder magnesiahaltigem Wasser keine sich auf der Faser ablagernden schädlichen Niederschläge bildet, eignet sie sich in hervorragender Weise als Zusatzmittel beim Färben, Drucken, Appretieren und Schlichten von Geweben. Man setzt z. B. dem Färbebade pro Liter bis zu 20 g der gelatinösen Seife zu oder geht mit dieser Menge bis zu 5 g herab, wenn neben der Seife gleichzeitig die gebräuchlichen Färbesalze mitverwendet werden. Die Seife befördert das Ausziehen der Farbstoffe und macht die Ware weich und glanzreich. **(D. R. P. 126 541.)**

Die Anwendung der nach **D. R. P. 118 488** hergestellten Monopolseife auch auf das Färben und Drucken mit auf Metallbeizen ziehenden adjektiven Farbstoffen ist weiter in **D. R. P. 128 691** beschrieben. Das Präparat diente ferner als Zusatz zur Verringerung der Wasserhärte, zur Regenerierung zersetzter Seifenbäder, als Kesselsteingegenmittel usw.

Zur Herstellung eines ähnlichen seifenartigen Präparates, das sich in Kohlenwasserstoffen, Ölen und Alkohol klar löst, sulfoniert man zunächst 270 kg Ricinusöl mit 60 kg konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt diese mit Kochsalzlösung gut gewaschene Sulfosäure (300 kg), die 90% Fett enthält, nach der Neutralisation mit wässeriger Sodalösung bis zur Bildung des Natronsalzes (12,5—13 kg Soda) in einem Kessel durch indirekten Dampf auf schließlich 130°. Das Produkt stellt ein viscoses, klares, neutral reagierendes Öl dar, das sich auch in Wasser zunächst klar, dann milchig und stark schäumend löst. **(D. R. P. 197 400.)**

Die „Universalöle" des Handels werden meistens aus Ricinusöl nach einem Verfahren hergestellt, wie es auch bei der Türkischrotölfabrikation gebräuchlich ist, d.h. man sulfiert Ricinusöl mit konzentrierter Schwefelsäure, mischt die erhaltenen einfachen Sulfooxyfettsäuren nach ihrer Neutralisation mit Ricinusöl im Verhältnis 1 : 3 oder 3 : 1, erhitzt auf 40—100°, kühlt wieder ab, sulfiert und neutralisiert schließlich. Diese Präparate, die ähnlich wie das Monopolöl, Thiol **(Seifens.-Ztg. 1911, 630)** oder Monosolvol etwa 75% Fettsäuren als Natronsalze oder saure Ammonsalze enthalten, werden, wie die Monopolseifen, in der Menge von etwa 3—500 g auf 100 l als Netzmittel für unausgekochtes Fasermaterial, als Reinigungsmittel, als Zusatz zu Mercerisierungslaugen und zur Herstellung von Appreturmitteln verwendet.

Manche dieser neutral reagierenden, sehr viscosen Seifen lösen sich im Gegensatz zur Monopolseife des **D. R. P. 118 488** auch in Kohlenwasserstoffen. — Vgl. **[464]**.

Zur Darstellung hochwertiger Türkischrotöle löst man 100 Tl. Ricinusöl in der eben nötigen Menge eines Verdünnungsmittels und verrührt in der Kälte mit 54 Tl. Chlorsulfonsäure. Nach Abtreibung des Lösungsmittels, das natürlich wiedergewonnen wird, löst man den zähflüssigen Rückstand in Wasser und salzt entweder aus, wodurch schon ein zum Teil neutralisiertes Produkt erhalten wird, das auf den Fettgehalt bezogen etwa 20% chemisch festgebundene Schwefelsäure enthält, oder man neutralisiert direkt. Auf diese Weise erhält man im Gegensatz zu den üblichen Verfahren mit konzentrierter Schwefelsäure Produkte mit sehr hohem Gehalt an Schwefelsäureestern. **(D. R. P. 260 748.)**

Zur Herstellung von Türkischrotöl scheidet man das mit Wasser oder Salzlösung vermischte sulfonierte Öl durch Zentrifugalkraft von der Waschflüssigkeit und der überschüssigen Säure und erhält so ein Produkt von Eigenschaften, wie sie bisher nur auf umständlicherem und kostspieligerem Wege erzielt wurden. **(D. R. P. 276 048.)**

396. Türkischrotölersatz.

Zur Kenntnis der Türkischrotöle und über Darstellung einer Sulfofettsäure aus Ölsäure und 10% Schwefel im Ölbad bei 200—220° siehe die Arbeit von **R. Benedikt** und **F. Ulzer** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1887, 298.**

Die in der Türkischrotölfärberei verwendeten Ersatzmittel, die gegenüber dem Türkischrotöl den Vorteil haben, daß die mit ihnen behandelte Ware nicht vergilbt (die sog. Ölbeizen), erhält man nach **Farbe und Lack 1912, 84** z. B. durch Verrühren von 9,25 kg geschmolzenem Cocosfett bei etwa 25°, mit 2 l 66grädiger Schwefelsäure, die man innerhalb 10 Stunden zutropfen läßt. Auf ähnliche Weise kann man auch Ölsäure mit 35% ihres Gewichtes Schwefelsäure sulfieren.

Bei der Erzeugung türkischrotölartiger Produkte aus Fettsäuren soll zur Erhaltung der Güte und Schönheit des Farblackes keine vollkommene Verseifung des Triglycerides der Ölsäure durch

die konzentrierte Schwefelsäure eintreten. Man verfährt daher auf Grund der ausgedehnten Untersuchungen von **W. Herbig** in der Weise, daß man 2 Mol. Triolein bei 18° langsam mit 3 Mol. Schwefelsäure versetzt, eine reichliche Stunde innig mischt und zur Abscheidung des Türkischrotöles wie üblich aufarbeitet. Der Mischprozeß ist nach einer gelegentlichen Angabe von **W. J. Schepp** von weitaus größerer Bedeutung als das Verhältnis von Öl und Säure. In dem Produkt sind dann 20—25% des angewandten Trioleins verseift. **(Färberztg. 1904, 38.)**

Nach **D. R. P. 245 902** erhält man türkischrotölartige Produkte durch Erhitzen von 10 kg Ricinusöl (oder einem anderen Pflanzenöl) mit 100—150 g Natriumpersulfat auf 245° in offenen Gefäßen. Man erhält ein in der Kälte dunkles, gelatinöses Produkt, das sich beim Verrühren in ein homogenes, undurchsichtiges, braunes Öl verwandelt. Das Produkt ist in Mineralölen, Tetrachlorkohlenstoff usw. leicht löslich und liefert mit Ricinusölsäure oder Seifenlösungen ausgezeichnete Emulsionen oder Softenings. **(Bd. II [318].)**

Vgl. die nach **E. P. 8245 1907** und **11 903/1907** durch Abspaltung der Sulfogruppe aus Ricinusölsulfosäure und abermalige Sulfierung gewonnenen Produkte.

Zur Herstellung von Sulfoderivaten des Ricinusöles sulfuriert man auf 150—250° erhitzte Ricinusölsäure in der bei der Türkischrotölherstellung üblichen Weise, wäscht die Sulfosäure mit Wasser, neutralisiert sie mit Alkalien und dampft das ölige Produkt evtl. zur festen Seife ein. **(D. R. P. 227 993.)**

Erban erhielt so aus der aus Ricinusöl gewonnenen Ricinussäure, mit einem Gehalt von 13,43% Diricinussäure, 1,8% Neutralfett und 1,66% Fremdkörpern mit 15,25 und 35% Schwefelsäure, Ricinussäurerotöle, die gegenüber dem gewöhnlichen Türkischrotöl ein wesentlich geringeres Emulgiervermögen für andere Fette besitzen. Sie sind überdies ebenso wie die aus freier Ölsäure hergestellten Rotöle gegen Essigsäure und verdünnte Schwefelsäure nur wenig beständig und eignen sich daher absolut nicht als Zusatz zu sauren Farbbädern oder zur sauren Walke. **(Seifenfabr. 35, 477 u. 519.)**

Die mit diesem Türkischrotölersatz aus freier Ricinussäure und Ölsäure hergestellten Färbungen mit Neurot (trocken und naß gebeizt), Alizarinfärbeartikeln und Paranitroanilinrot sind, wie **F. Erban** weiter feststellte, bei steigender Sulfurierung satter und blauer und neigen zur Gelbtönung und zum Broncieren. Nach dem Seifen werden die Färbungen mit Ricinusölrotöl ebenfalls mit steigender Sulfurierung blauer. Für schöne blaustichige Pararotfärbungen sind die Elainrotöle wenig geeignet. **(Färberztg. 26, 186.)**

Zur Herstellung türkischrotölartiger Produkte vermischt man Ricinusöl und Oxyricinusölsäure in weiten Grenzen in der Wärme, läßt erkalten, sulfiert mit Schwefelsäure, wäscht und stellt das Produkt mit einem Alkali auf wasserlösliches Öl ein. Die so erhaltenen, den gewöhnlichen Türkischrotölen im Aussehen gleichenden Öle unterscheiden sich von ihnen dadurch, daß sie mit Brunnenwasser in der Hitze und bei gewöhnlicher Temperatur keine unlöslichen Kalkseifen (Seifenknieste) bilden, die die bekannten Fleckenbildungen in den Geweben verursachen. Das neue Öl kann auch bei tagelangem Stehen mit kalkhaltigem Brunnenwasser keine unlösliche Kalkseife abscheiden, da die saure Kalkseife in der überschüssigen Öllösung gelöst bleibt. **(D. R. P. 290 185.)** Nach dem Zusatzpatent ersetzt man die Oxyricinolsäure durch die aus anderen fetten Ölen sowie aus pflanzlichen oder tierischen Fetten oder Gemischen hergestellten Oxyfettsäuren und das Ricinusöl durch andere Fette oder fette Öle. Man trennt das sulfierte Öl von der Unterlauge ab, kocht es mit Wasser offen bis zur völligen Ausscheidung der Schwefelsäure aus der Sulfosäureverbindung und erhält so nach dem Neutralwaschen und Entwässern die völlig wasserunlösliche Oxysäureverbindung, die mit Ricinusöl oder Oliven-, Mandel-, Mais-, Rüb-, Leim-, Knochen-, Palmkernöl oder Talg oder Schweinefett usw. auf 40—100° erhitzt wird, worauf man das Gemisch, wie bei der Türkischrotölfabrikation abermals sulfiert, neutral wäscht und bis zur völligen Scheidung einige Zeit stehen läßt. Das nunmehr von der Unterlauge abgezogene Produkt wird mit Alkalien zum wasserlöslichen Öl eingestellt bzw. zu Seifen verkocht. Nach dem weiteren Zusatz sulfiert man jenes Gemisch von Oxyfettsäure mit Ricinus- oder einem anderen Öl ohne vorherige Erwärmung, wodurch die Fabrikation erleichtert wird. **(D. R. P. 294 700 und 296 126.)**

Auch nicht sulfierte Gemische von Oxyölsäuren und hochmolekularen Fettsäuren dienen als Türkischrotölersatz, und zwar zur Ausschaltung des Vorölprozesses beim Alizarindruck. Man trägt jene Gemische nur an den mit Farbstoff zu bedruckenden Stellen der Ware auf, so daß die unbedruckten Stellen nicht vergilben, wie bei der notwendigen Türkischrotölvorbehandlung. **(D. R. P. 231 642.)**

Einen Türkischrotölersatz erhält man aus dem bei der Zellstoffgewinnung aus Kiefernholz abfallenden flüssigen Harz oder Tallöl **(Bd. II [118])** durch Destillation unter vermindertem Druck und folgende Behandlung des übergehenden fettsäureähnlichen Öles (gemischt mit einer auskrystallisierenden abietinsäureähnlichen festen Säure) mit Schwefelsäure. Die erhaltenen Sulfosäuren sind in Wasser nahezu klar löslich, die Lösungen können, ohne ausgefällt zu werden, fast neutralisiert werden; bei völliger Neutralisation fallen gelatinöse Seifen aus. Das Produkt dient wie Türkischrotöl zum Wasserlöslichmachen von Ölen und Fetten, ätherischen Ölen, Kohlenwasserstoffen und ihren Abkömmlingen, ferner zum Beizen, Schlichten, Schmelzen und Appretieren, zur Bereitung von Bohrölen, Glycerinersatzmitteln, Seifen, Desinfektions-, Wasch- und Entfettungsmitteln. **(D. R. P. 310 541.)**

Nach Untersuchungen von **F. Scurti** und **A. Fubini** sind die Schwefelsäureester der Fisch- und Samenöle ähnlich wie Ricinolschwefelsäure, zur Lösung und Emulgierung von Mineral-

ölen, zum Geschmeidigmachen der Häute beim vegetabilischen und Chromgerbeprozeß und zur Behandlung von Baumwolle und für alle Zwecke geeignet, für die sonst Türkischrotöl Verwendung findet, ohne jedoch einen völligen Ersatz zu bilden. **(Zentr.-Bl. 1920, II, 458.)**

397. Turkonöl, Türkischrotölpräparate (Walköle, Tetrapol).

Das als Ersatz für das Türkischrotöl in der Wollfärberei angewendete Turkonöl unterscheidet sich von jenem durch seine große Beständigkeit gegen saure Flüssigkeiten, Färbebäder, Chromierbäder und saure Walkbrühen, durch die Geruchlosigkeit und sein günstigeres Verhalten gegen kalk- und magnesiahartes Wasser. Man verwendet es daher in allen Fällen der Stückfärberei, wo Egalisierungsschwierigkeiten auftreten, aber auch in der Apparatefärberei. Es wird empfohlen nachchromierten, Mono- und Autochromfarben und den Chromatfarben, besonders dem Echtschwarz für Marengo, das die Wolle hart und spröde macht, im Farbbade 2—3% Turkonöl zuzusetzen, um diesen Mißstand zu vermeiden. Turkonöl beeinflußt ferner die Spinnfähigkeit der gefärbten Wolle und auch die Reißfestigkeit der aus ihr erzeugten Militärtuche günstig, ebenso wie es geeignet ist, die alkalische Wirkung fertiger Helindonküpen zu mäßigen. **(C. Schönherr, Zeitschr. f. ges. Textilind. 17, 745.)**

Über das Verhalten von Mischungen aus Türkischrotöl oder ähnlichen Fettpräparaten mit Glyceriden und besonders Tournanteölen (ranzigen Olivenölen, die durch Gärung der Olivenpreßrückstände und folgende Pressung erhalten werden) und deren Ersatzprodukten berichtet in ausführlicher, durch mehr als 100 Versuche gestützter Arbeit **F. Erban** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 55.** Verfasser kommt zu dem Schluß, daß der wesentliche Bestandteil der Tournanteöle Diglyceride sind, deren Sulfoderivate eine wichtige Zwischenstufe auf dem Wege zu den Türkischrotölen darstellen.

Zur Herstellung von Türkischrotölfettsäuren oder ihrer Gemische vermischt man ein wenig Ätznatron enthaltendes Ammonium-Türkischrotöl mit der doppelten bis vierfachen Wassermenge, zieht nach 24—48 Stunden die obere Schicht ab, wäscht mit Wasser, reinigt evtl. das Produkt und verwendet es entweder sofort oder nach der Trocknung im Wasserbade, z. B. zum Geschmeidigmachen von Viscose. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man ein geeignetes Türkischrotöl mit Wasser verdünnt und die Fettsäuren dann durch Ausschütteln mit Benzin, Tetrachlorkohlenstoff oder einem anderen Lösungsmittel extrahiert. **(D. R. P. 250 786.)**

Solche Präparate sind auch die allein oder im Gemenge mit Walkseifen [462] zur Behandlung der Wollstückware verwendeten Walköle. Sie bestehen aus einem mit Alkali neutralisierten Gemenge von Sulfoölsäure, Olein und Wasser, seltener enthalten sie noch einen geringen Zusatz von Alkohol oder Kohlenwasserstoff. Die Walköle werden meist mit 40—60% Gesamtfettsäuregehalt in den Handel gebracht. Man sulfiert z. B. 150 kg Ricinusöl auf die übliche Weise mit 30 kg Schwefelsäure, wäscht das Öl nach 24 Stunden zweimal mit Glaubersalzlösung oder Salzwasser gut aus, zieht das Waschwasser ab und gibt unter Rühren und Erwärmen 280 kg Olein, 500 kg Wasser und ca. 90 kg 38° Ätznatronlauge zu. Sollte die Mischung nicht klar sein, so muß noch etwas Lauge bzw. Olein beigefügt werden. **(Seifens.-Ztg. 1912, 1282.)**

Ein nichtflockendes Walköl erhält man nach **Welwart, Seifens.-Ztg. 1912, 551,** durch Sulfurieren des Ricinusöles mit 25proz. Schwefelsäure, worauf man die gewaschene Fettsäure nicht mit Natronlauge allein, sondern mit einem Gemenge von Natronlauge und Ammoniak oder mit Sodalösung und Ammoniak neutralisiert.

Nach **Seifens.-Ztg. 1913, 52** erhält man ein Spinnöl für Bindfadenfabriken durch Mischen von 15 Tl. 100proz. Türkischrotöl, 20 Tl. Olein, 65 Tl. russischem Mineralöl (0,885), 3,5 Tl. Salmiakgeist und so viel denaturiertem Spiritus, bis das Öl klar ist.

Ein Spinnöl oder ein als Wollschmälzmittel verwendbares Produkt wird nach **D. R. P. 99 587** hergestellt aus 100 kg Sulforicinölsäure oder ihrem Alkalisalz, 30—50 kg Olivenölfettsäure und so viel eines ätzenden Alkalis, als zur Bildung eines klaren, ölartigen Körpers nötig ist. Nach Zusatz **D. R. P. 105 208** läßt sich dieses Wollschmälz- bzw. Spinnöl auch als Baumwoll-Netzbeize und als wasserlösliches Netzöl verwenden. Man kann die angegebenen Bestandteile auch verarbeiten, wenn sie teilweise miteinander verbunden sind, und erhält so bei Benutzung einer Lösung einer durch Verseifung bereits an Alkali gebundenen Fettsäure durch Zusatz von Türkischrotöl verschiedenen Säuregrades Präparate mit beliebigem Fettsäureüberschuß.

Zum Ölen gefärbter Baumwolle verwendet man nach **D. R. P. 188 595** für 1 kg Baumwollgarn ein Bad, das je 7 g 80proz. Türkischrotöl, Olivenöl und raffiniertes Paraffinöl, ferner 2 g Ammoniak (0,91) und 6 g Chlormagnesium (kryst.) enthält. Das nach diesem Verfahren auf der Faser fixierte Öl haftet sehr fest und zum Teil auch waschecht auf dem Garn.

Eine ausführliche Abhandlung über Walköle findet sich in **Österr. Wollen- u. Lein.-Ind. 1908, 1272.**

Schließlich seien hier noch die an anderer Stelle [465] abgehandelten, textilpraktisch wichtigen Produkte aus Türkischrotöl (-ersatz), Monopolseife und Kohlenwasserstoffen erwähnt.

In den sog. wasserlöslichen Ölen ist der Fettstoff meist nur fein verteilt, wirklich wasserlöslich sind nur die türkischrotölartigen Körper und vor allem die spezifischen Fettlösungsmittel, die aus jenen mit Kohlenwasserstoffen und ihren Halogenderivaten entstehen. Ein in der genannten

Hinsicht vollkommenes Produkt bildet das Tetrapol, das nach **D. R. P. 169 930** aus Tetrachlorkohlenstoff und der nach **D. R. P. 113 433** aus Ricinusöl und Schwefelsäure bereiteten Monopolseife zusammengesetzt wird. Das Präparat ist im Gegensatz zu anderen aus Ricinus- oder Oleinseifen gewonnenen Produkten beständig gegen hartes Wasser und verdünnte Säuren und findet ein weites Anwendungsgebiet in der Textil- und Lederindustrie, für Zwecke der chemischen Reinigung in Anstalten und im Haushalte überall dort, wo es sich um Entfettung in wässeriger Lösung handelt und Textilmaterial und Farben auf das höchste geschont werden sollen. **(G. Krüger, Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 2121.)**

Ebenso wie mit Tetrachlorkohlenstoff lassen sich auch Emulsionen von Tetrachloräthan, Pentachloräthan, Tri- und Perchloräthylen mit Monopolseife herstellen. **(D. R. P. 304 909.)**

398. Schneide- und Bohröle.

Man unterscheidet die eigentlichen Schneidöle von den sog. wasserlöslichen Ölen. Erstere bestehen aus Schmalzöl, Döglingsöl oder Pflanzenölen oder deren Mischungen mit Mineralölen. Reines Mineralöl ebenso wie reines Schmalzöl sind in nur speziellen Fällen geeignet, letzteres besonders, wenn beim Schneiden hohe Hitze entwickelt wird, da es dann besonders gut am Schneidstahl haftet. Kein Schneid- und Bohröl darf freie Fettsäuren enthalten, da besonders bei Erwärmung der Säuregehalt des Öles zerstörend auf die erwärmten Stähle wirkt. Die löslichen Schneidöle sind sulfonierte Öle, lösliche Öle mit Seifen und phenolierte Öle, die durch Verrühren von Phenol, Alkali und Öl gewonnen werden. **(C. W. Copeland,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 158.)**

Ein Bohröl soll mindestens 20% Fette oder Öle enthalten, von denen mindestens ebenfalls 20% durch Äther extrahierbar sein müssen. Im Verhältnis 1 : 10 verdünnt, muß sich ein gutes Bohröl lösen oder emulgieren, wobei nicht mehr als 5% Satz oder Rahm abgeschieden werden sollen. **(K. Löffl, Seifens.-Ztg. 1918, 409 u. 431.)**

Über wasserlösliche Bohröle berichtet **F. C. Krist** in **Seifens.-Ztg. 1913, 559.** Ein derartiges Präparat soll bei höchster Schmierkraft eine weitgehende Verdünnung mit Wasser gestatten, darf an den Maschinenteilen keine Rostbildung hervorrufen, muß in Farbe und Emulgierbarkeit unbegrenzt haltbar und restlos ohne Ölausscheidung in Wasser löslich sein. Ein solches Bohröl wird nach dem Verfasser hergestellt aus 10 Tl. hellem Harz, 7,5 Tl. stearinarmem Olein, 65 Tl. Mineralöl (0,885—0,900) 12,5 Tl. Ricinusölsulfosäure (mit 25% Schwefelsäure bereitet) und je 3 Tl. 50grädiger Kalilauge und 25proz. Ammoniak vom spez. Gewicht 0,910. Die Beschreibung der Herstellungsart sowie weitere Vorschriften finden sich im Original.

Die neuerdings mit Anilin und ähnlichen Teerölen versetzten Bohröle wirken sehr gesundheitsschädlich. **W. Weichardt** und **H. Apitzsch** empfehlen als Gegenmaßnahme die Verwendung von Formaldehyd bzw. Formalinseife zwecks Bindung des Anilins in Form unschädlicher Schiffscher Basen. **(Zeitschr. f. Hygiene 88, 105.)**

Auf die Anwendung des Erdöles als Bohröl beim Drehen und Bearbeiten fast glasharter Metalle wies schon **Bechstein** in **Polyt. Zentr.-Bl. 1868, 1267** hin. Eine Metallkomposition, bestehend aus 7 Tl. Kupfer, 4 Tl. Zink und 1 Tl. Zinn nach einer Lehre genau auszudrehen, gelang bei der ungemeinen Härte der Legierung nur dadurch, daß der Drehstahl beständig mit Petroleum benetzt wurde. Hellgelb angelaufener Stahl wurde mit Hilfe einer Mischung von 2 Tl. Petroleum und 1 Tl. Terpentinöl mit der größten Leichtigkeit abgedreht.

Zur Herstellung eines Bohröles erwärmt man Mineralöl, Harzöl und Olein z. B. in den Mengenverhältnissen 160 : 30 : 25 in einem Kessel gelinde, verdünnt 12,5 Tl. 38—40grädige Natronlauge mit Wasser bis auf ein spez. Gewicht von 32° Bé und setzt diese Lauge dem Ölgemisch unter gutem Umrühren so lange zu, bis eine Probe des Gemenges sich mit Wasser glatt emulgiert. Schließlich kommt noch ein Zusatz von 15 Tl. denaturiertem Spiritus, worauf man das bei richtiger Arbeitsweise völlig blanke Öl auf Flaschen füllt. **(Techn. Rundsch. 1909, 635.)**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 724** erhält man ein billiges, klares Bohröl aus 5 kg geschmolzenem Harz, 15 kg rohem Harzöl, 15 kg sulfuriertem Ricinusöl, 15 kg Olein und 50 kg Mineralöl (0,885) unter Zugabe von Natronlauge von 30° Bé, die man in feinem Strahle zufließen läßt, bis ein klares Präparat resultiert.

Ein dem „Hydrol" ähnliches, nicht weiß, sondern blaustichig weiß emulgierendes Bohröl erhält man nach **F. C. Krist, Seifens.-Ztg. 1913, 591,** aus 100 Tl. mit nur 10% 66grädiger Schwefelsäure bereiteter Ricinusölsulfosäure, 100 Tl. Mineralöl (0,885 oder 0,900) und je 5 Tl. 50grädiger Kalilauge und 25grädigem Ammoniak.

Nach **A. Gawalowski-Raitz** stellt man Bohröle vorteilhaft in der Weise her, daß man das zu verseifende Fett, z. B. Walkfett, mit benzinfreiem, filtriertem Rohöl mischt und der stark gerührten Masse die zur Verseifung nötige Menge Ätzkali oder Ammoniak zusetzt. Man emulgiert also z. B. 65 Tl. Mineralöl (0,885—0,900), 7,5 Tl. stearinarmes Olein, 12,5 Tl. Ricinusölsulfosäure (mit 25% Schwefelsäure bereitet) unter Zusatz von 10 Tl. hellem Harz und läßt zur Verseifung je 3 Tl. Kalilauge von 50° Bé und Ammoniak vom spez. Gewicht 0,910 zufließen.

Es empfiehlt sich nicht, den Bohrölen mit Kalilauge verseiftes Ricinusöl zuzusetzen, da nach **Welwart, Seifens.-Ztg. 1912, 475,** konzentriert wässerige Lösungen dieses Öles bei tiefer er Temperatur Seife ausscheiden, die die Zirkulationsröhren verstopft. Zweckmäßiger ist daher die Verwendung von Bohrölen, die aus Mineralölen und Olein bestehen und einen geringen Zusatz

von Spiritus und Alkali erhalten, um das Öl zu klären bzw. um es neutral oder schwach alkalisch zu halten.

Nach **Seifens.-Ztg. 1912, 342** gewinnt man ein Schraubenschneideöl durch Vermischen eines auf 65° erhitzten Gemenges von 100 kg hellem, rohem Harzöl, 60 kg russischem Maschinenöl (0,905) und 50 kg Olein mit 15 kg Salmiakgeist (0,925) und 18 kg 90proz. Brennspiritus.

Zur Rostverhütung bei der Bearbeitung von Eisen und Stahl mittels Bohr- und Schneidewerkzeugen setzt man dem Kühlmittel, also dem Seifenwasser oder der Bohrölemulsion, Alkaliborat oder bei Vorhandensein von Alkali Borsäure zu. **(D. R. P. 128 706.)**

Zur Herstellung eines Seifenersatzes von butterartiger Konsistenz, der mit der zehnfachen Wassermenge eine milchige, nach Zusatz von Natronlauge als Bohröl geeignete Emulsion liefert, verrührt man die aus 384 Tl. Naphthalin und 450 Tl. 66grädiger Schwefelsäure erhaltene 2-Naphthalinsulfosäure mehrere Stunden bei 120° mit einer Mischung von 380 Tl. Isopropylalkohol und 265 Tl. 66grädiger Schwefelsäure, hebt nach dem Erkalten die obere Schicht ab, kalkt die Sulfosäureverbindung aus und setzt das Kalksalz zum Natriumsalz um. Die Lösung desselben wird auf 3250 Tl. eingedampft und mit 9000 Tl. eines mittels Lauge von den Phenolen befreiten Braunkohlenteeröles vom spez. Gewicht 0,91 pastos eingedickt. **(D. R. P. 336 558.)**

Als Bohrmittel eignet sich auch eine zur Erhöhung der Schmierwirkung mit 1% Seife verarbeitete kolloidale Zinklösung, die auf dem Eisen eine rostschützende Zinkschicht erzeugt. Vorteilhaft setzt man auch etwas ebenfalls rostschützend wirkendes Indigocarmin zu. **(G. Blunck, Chem.-techn. Ind. 1919, Nr. 25.)**

Ein Kühl- und Bohrmittel erhält man durch Lösen von Glycerinpech in Wasser, Auskochen der Lösung mit Kohle und Filtration. Zur Entfernung der in der Lösung enthaltenen Salze, z. B. der schwefligen Säure, kann man die Lösung noch mit Milchsäure kochen, und verwendet die 10proz. Lauge dann, nach Abstumpfung der Säure, je nach dem Verwendungszweck als neutrales oder alkalisches Produkt. **(D. R. P. 309 862.)**

Ein gutes Gleiten des Werkzeuges bewirkendes, nicht klebendes Bohr- und Drehöl erhält man durch Erwärmen und Verrühren von 80 Tl. Sulfitablauge und 20 Tl. Natronlauge auf bzw. bei 60—70°. **(D. R. P. 302 937.)**

Statt der Bohröle kann man auch salbenartige Produkte, Bohrcreme, verwenden, die aus den üblichen Ausgangsmaterialien unter Zusatz von Zellpech oder Stärkeprodukten gewonnen wird. Sulfitablauge ist allein oder als Zusatz zu Bohrölen entschieden zu verwerfen, sie schädigt die Werkzeuge und ist nicht besser als Natronlauge oder Sodalösung. Statt der letzteren hat man während des Krieges auch mit Kalkmilch und Leimstoffen oder mit den sehr kältebeständigen Kaliendlaugen gute Erfolge erzielt. **(Wäser, Farbe und Lack 1919, 69.)**

Nach anderen Angaben soll sich jedoch die Sulfitablauge als Grundlage für Bohröle und als Zusatz zu Schmierwaschmitteln bewährt haben, da es gleich dem Bohröl das Metall gut benetzt und kühlt, im säurefreien Zustande nicht angreift und auf dem bearbeiteten Stück eine feine rostschützende Schicht hinterläßt. **(K. Löffl, Seifens.-Ztg. 1917, 400.)**

Konzentrierte Bohrölpräparate erhält man durch Erhitzen nichttrocknender Fettstoffe mit Schwefel- und Mineralöl und folgendes Verdünnen mit weiterem Mineralöl. **(Norw. P. 32 954.)**

Eine Bohrpaste erhält man durch Verdünnen einer Seife aus 5 Tl. Talg oder Knochenfett, 4 Tl. 40grädiger Natronlauge, 8 Tl. 36—38grädigem Wasserglas und 40 Tl. Wasser auf 100 Teile. **(R. König, Seifens.-Ztg. 1919, 741.)**

Als Ersatz für Schmier- und Bohröl kann auch die wässerige Lösung ligninsaurer Alkalisalze dienen, die man durch Erhitzen der von der Strohaufschließung stammenden mit Säure gallertig gefällten Ablauge auf 70—75° erhält. Die abgesetzte Ligninsäure wird als 25proz. braune, ölige Natronsalzlösung allein oder zusammen mit etwas Öl verwendet. **(D. R. P. 316 028.)**

Als Bohrölersatz eignet sich eingedickte Melasseschlempe, die man so lange mit 8—10% 40grädiger Alkalilauge behandelt, bis die Melasse nicht mehr klebt. **(D. R. P. 324 088.)**

Zur Gewinnung von Emulsions- und Schaumbildnern, die z. B. mit der dreifachen Menge Spindelöl vermischt, haltbare Bohr- oder auch Textilöle geben, kocht man 50 Tl. eines Tang-Algengemisches (mit 50% Trockengehalt) mit 100 Tl. 10proz. Schwefelsäurelösung 1 Stunde im offenen verbleiten oder 15 Minuten im Druckgefäß unter 1 Atm. Spannung, stellt mit 30 Tl. 50grädiger Kalilauge schwach alkalisch und filtriert oder verwendet direkt dieses Rohprodukt. **(D. R. P. 328 631.)**

Zur Bereitung eines wasserlöslichen Schmier- und Kühlmittels, das sich auch als Zusatz zum Druckwasser hydraulischer Anlagen eignet, vermischt man bekannte Schmier- oder Kühlmittel mit den wässerigen Lösungen der Alkaliverbindungen von durch Blasen von Holzteer mit Luft erhältlichen säureartigen Erzeugnissen. Buchen-, Birken- und Nadelholzteer lassen sich so zu rostschützenden Bohrölen verarbeiten. **(D. R. P. 316 720.)**

Eine Anzahl Vorschriften zur Herstellung von Bohrölen findet sich auch in einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 82.**

399. Hartpetroleum (Brennmaterial) mit leimigen und saugenden Füllstoffen.

S. a. Hartspiritus [468], ferner [248] und **Bd. IV [366].**

Die zahlreichen Verfahren zur Gewinnung festen Erdöles beruhen auf der innigen Mischung des Erdöles mit einer Seife mit oder ohne Hinzufügung von Leim, der dann nachträglich mit For-

maldehyd, Tannin u. dgl. gehärtet wird. Diese Produkte haben, wenn man sie mit Kohlen- oder Torfstaub füllt, den Nachteil, daß sie während des Brennens schmelzen und durch den Rost abfließen, daß sie ferner recht viel Asche hinterlassen und belästigenden Rauch verbreiten; schließlich stellt sich der Preis einer Tonne dieser festen Erdölpräparate bei einem Heizwert von etwa 7500 WE auf 65—162 Goldmark, ist also viel zu hoch. Nach neueren Verfahren gelingt es, nicht nur Erdöl-, sondern auch Teerölbriketts herzustellen, die stabil sind, nicht fließen, nicht zerfallen und mit wenig Ascherückstand verbrennen. — Vgl. **L. Behrend, Kunststoffe 4, 356** und **Bd. IV [366].**

Eine zusammenfassende Arbeit über festes Erdöl von **E. Donath** findet sich in **Chem.-Ztg. 1892, 36.**

Über Gewinnung des festen Petroleums und die Herstellung der Petroleumbriketts siehe **Seifens.-Ztg. 1912, 225.**

Über festes Petroleum, Benzin usw. siehe auch **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1911, 189.**

In **D. R. P. 9984** wird empfohlen, Erdöl mit einer Abkochung von japanischem Moos zu festigen und zur Abscheidung des Öles die Masse mit Alkali zu versetzen oder einfach zu destillieren. Auch Melasse soll mit japanischem Moos in eine feste Masse überführbar sein.

Ferner ist Stärkekleister mit oder ohne Zusatz von Stearin-, Palmitin- oder Ölsäure geeignet, das Petroleum in feste Form überzuführen. **(E. P. 12 158/1911.)**

Zur Herstellung eines künstlichen Brennstoffes, der für sich allein oder im Gemisch mit anderen Brennstoffen verwendet wird, verrührt man Erdöl mit stärkehaltigen Stoffen und gießt kochendes Wasser zu, so daß die Stärke verkleistert und nach dem Erkalten eine dicke Masse resultiert, die einheitlich und ohne auszulaufen abbrennt. **(D. R. P. 253 426.)**

Zur Herstellung von festem Petroleum vermischt man das Erdöl nach **E. P. 6165/1911** mit einer Lösung von Casein in Ammoniak bei Gegenwart oder Abwesenheit von Salzen der alkalischen Erden.

Über Herstellung festen Petroleums durch Verkneten des Erdöles mit Hefe und heißem Wasser in der Wärme siehe **E. P. 12 158/1911.**

Zum Festmachen von Petroleum verwendet man nach **D. R. P. 176 366** in Wasser gequellten oder gelösten Leim und härtet die Leim-Petroleumemulsion mit Formaldehyd.

Auf billigem Wege stellt man festes Petroleum nach **E. P. 868/1911** her durch Mischen des flüssigen Erdöles mit Leim, Reishülsen u. dgl. unter Zusatz von Eisensulfat als härtendes Material. Vgl. **E. P. 869/1911.**

Um flüssige Kohlenwasserstoffe mit Leimemulsionen zu härten, setzt man ihnen vorteilhaft Eisenvitriol allein oder im Gemenge mit etwas Kohlenstaub zu und rührt die Emulsion so lange, bis sie von selbst zerbröckelt. Das Eisenvitriol wirkt ähnlich wie Tannin als gerbendes Mittel auf den Leim ein und weiter wegen seiner oxydierenden Eigenschaften als Härtemittel. Da das Eisenvitriol trocken zugesetzt wird, zieht es außerdem das Wasser der Emulsion an sich und bildet so wahrscheinlich durch sich selbst eine kolloidale Haut, die der Emulsion weitere Festigkeit gibt. Der Kohlenstaub lockert die Emulsion, wird von ihr durchdrungen und ermöglicht so dem Eisenvitriol eine bessere Verbindung mit dem Bindemittel. Man vermischt z. B. 81,6 Tl. Erdöl mit einer Lösung bzw. Suspension von 4,5 Tl. Leim, 0,9 Tl. Eisenvitriol und 3,0 Tl. Kohlenstaub in Wasser oder tränkt 53,65 Tl. gewisser, als Sud bezeichneter Wasserpflanzen und Baumteile mit 28 Tl. Erdöl und einer Lösung von 3,5 Tl. Leim und 0,85 Tl. Eisenvitriol in 14 Tl. Wasser. **(D. R. P. 273 314.)** Vgl. **E. P. 18 300/1911.**

Nicht qualmende, in bewohnten Räumen verwendbare Anheiz- oder Brennstoffe gewinnt man in der Weise, daß man einen klumpenfreien Brei aus 100 Tl. Erdöl, 225 Tl. fein gesiebter Asche und 20 Tl. Sägespänen in Zwischenräumen mit 125 Tl. kochendem Paraffin als Bindemittel versetzt und die gut gemischte, halb starr gewordene Masse in Tafeln preßt. **(D. R. P. 284 402.)**

Über die Herstellung eines Brennmateriales aus Torf, den man in feuchtem Zustande mit Erdöl imprägniert berichtet **Bersch** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 517.**

Zur Gewinnung von künstlichem Brennmaterial emulgiert man Mineral- oder ähnliche Öle mit Sulfitablauge und festigt die Emulsion mit Holz, Torf, Kohle oder brennbaren Abfällen. Der Brennstoff verbrennt mit sehr geringer Rußentwicklung, ist billig herstellbar, läßt sich unter jedem Ofen verfeuern und kann auch bei großem Erdölgehalt leicht zum Erlöschen gebracht werden. **(D. R. P. 283 995.)**

400. Hartpetroleum (-spiritus) mit Seife-(Fettsäure-)bindemitteln.

Das Festmachen bzw. Verdicken von Erdölen mit Seifen ist ein älteres Verfahren, doch verwendete man das feste Petroleum ursprünglich nur bei Herstellung von Wagenschmiere, während die Anwendung derselben Methode zur Bereitung fester Brennstoffe neueren Datums ist. Über Herstellung von festem Erdöl durch Zusatz von 3—5% Seife zu Roherdül siehe **E. P. 2058/1881.**

Zur Gewinnung von Hartpetroleum und Hartspiritus **(Bd. IV [656])** verfährt man allgemein in der Weise, daß man Erdöl bzw. Spiritus mit 1—10% einer harten, möglichst entwässerten Seife erhitzt und das Produkt noch heiß in Formen gießt. Nach **A. Gawalowski-Raitz, Österr. Chem.- u. Techn.-Ztg. 1917, 77,** ist es zweckmäßiger, wenn man das Petroleum zuerst mit Fettsäure in Lösung bringt und nachträglich die zur Verseifung nötige Alkalimenge zusetzt. Außerdem empfiehlt es sich, die fertigen Hartpetroleum- oder Hartspirituswürfel mit einer Seifen- oder Paraffinschicht zu überziehen und so die Verdunstung der leichtflüchtigen Erdölanteile bzw. des Alkohols zu ver-

hindern. Schließlich setzt man, um die bei der Verbrennung der Würfel entstehende starke Rußentwicklung und den üblen Geruch einzuschränken, 1—2% Ammoniumnitrat zu.

Zum Festmachen von Erdöl oder Kohlenwasserstoffen soll es nach **D. R. P. 88 682** genügen, 100 kg des nahezu zum Kochen erhitzten Erdöles mit einer Lösung von 2—5 kg Saponin in 10—20 kg 1—2proz. Wasserstoffsuperoxydlösung zu verrühren, oder Ozon in die siedende Erdöl-Saponinlösung einzuleiten.

Nach **A. P. 641 962** kann man festes Petroleum auch erhalten durch Lösen einer Schmelze von 7 Tl. Kernseife und 2 Tl. Stearin in 91 Tl. Petroleum, worauf man noch heiß in Formen gießt.

Ein festes Erdölpräparat, das sich als Maschinenschmier- und Rostschutzmittel eignet, erhält man durch Auflösen von 6 Tl. Wollfettsäuren in 90 Tl. 120—180° heißem Erdöl, wobei 0,9 Tl. 40grädige Kalilauge zugesetzt werden. Man kann auch, besonders wenn Destillate von niedrigem Siedepunkt verarbeitet werden sollen, zuerst aus den Wollfettsäuren und dem Alkalihydrat Seifen herstellen, die man dann in dem Erdöl löst. (**D. R. P. 95 902.**)

Bei Herstellung von Erdöl- oder Spritbriketts verwendet man eine mit 500—600% Natriumsilicat gefüllte Natronseife, die so hohe Verdickungsfähigkeit besitzt, daß 2—3% des Zusatzes genügen, um ebenso harte Formlinge zu erzielen, wie mit 30—35% gewöhnlicher, wasserglasbeschwerter Natronseife. (**D. R. P. 151 594.**)

Ein eigenartiges, sog. Verseifungsverfahren von Erdöl und Vaselin im Gemenge mit Walrat mittels Natronlauge ist in **Seifens.-Ztg. 30, 256** u. **273** beschrieben. Es dürfte sich wohl um einen Emulgierungsprozeß handeln, der durch den Walratzusatz höchstens verteuert wird.

Zur Überführung von Erdöl in eine feste Masse mit ölsaurem Aluminium muß man die Aluminiumseife, ob nun in trockenem oder feuchtem Zustande, nach **Techn. Rundsch. 1906, 672** mit Petroleum unter einem Druck von 4—5 Atm. auf die entsprechend höhere Temperatur erhitzen, da in offenem Gefäß Lösung kaum zu erzielen ist.

Um Petroleum fest zu machen, löst man nach **D. R. P. 174 712** 10% Fettsäure in 90% Petroleum, verseift mit der nötigen Menge Lauge und trägt in die gallertig abgeschiedene Seife nach und nach 5% gesättigte Kochsalzlösung ein; in der Kälte erstarrt die ganze Masse zu einem homogenen Seifenleim. Für Brennzwecke löst man, um möglichst wenig Wasser in die Masse einzubringen, 10 Tl. Fettsäure von der Säurezahl 307 (Gemisch von Caprin- und Laurinsäure) nach Verseifung mit 40grädiger heißer Natronlauge in 90 Tl. Petroleum, fügt dann 7,5 Tl. Salz hinzu und erhält wie oben eine feste Masse.

Nach **E. P. 4337/1910** behandelt man zunächst Stearin u. dgl. mit konzentrierter Säure bei 100—120° und löst von diesem, nunmehr in flüssigen Kohlenwasserstoffen löslichen Produkt eine kleine Menge in dem zu härtenden Petroleum, Benzin u. dgl. Zu der erwärmten Lösung setzt man sodann eine heiß gesättigte Lösung von Ätznatron und Alkohol und läßt die gut verrührte Masse erkalten.

Nach **E. P. 12 291/1911** gewinnt man festes Petroleum aus dem flüssigen Erdöl durch Erwärmen mit etwas Alkohol, Stearinsäure, einer geringen Menge einer anderen leichtlöslichen Fettsäure oder eines Harzes und alkoholischer Natronlauge.

Einen künstlichen Brennstoff erhält man ferner durch Mischen und Formen eines innigen Gemenges von 128 Tl. Erdöl, 1 Tl. Stearinsäure, 12 Tl. Harz mit je 8 Tl. Sägemehl und gebranntem Kalk. (**D. R. P. 108 622.**)

Besonders geeignet zur Bindung des Erdöles ist das Kolophonium und die sich von ihm ableitenden Säuren (Abietin-, Pininsäure), insbesondere deren Kalksalze. Diese Kolophoniumseifen übertreffen die Alkaliseifen der Fettsäuren wesentlich in der Aufnahmefähigkeit des Erdöles. Man kann beispielsweise aus γ-pininsaurem Natron und der zehnfachen Menge Erdöl bei 110—120°, nach Entweichung der Wasserdämpfe, eine durchscheinende, farblos erstarrte Masse erhalten, die das gesamte Erdöl in fester Form enthält. (**L. Paul, Seifens.-Ztg. 42, 393, 412** u. **434.**)

Zur Herstellung von Harterdöl vermischt man Erdöl absatzweise mit einer nacheinander mit Ätznatron, Salzsäure und wieder mit Ätznatron behandelten Mischung von Kolophonium und tierischem Fett, so daß die Masse stets alkalisch bleibt, worauf man sie für sich oder in Mischung mit Sägespänen brikettiert. Das Produkt hält das Erdöl auch beim Umschmelzen und während des Verbrennens fest. (**D. R. P. 169 081.**)

Seife.

Allgemeiner Teil.

401. Literatur, Geschichte der Seife.

Deutschl. Seifenwaren (geformt) 1/2 1914 E.: 2256; A.: 22607 dz.

Das grundlegende Handbuch der Seifenfabrikation von Deite kam 1921 völlig umgearbeitet und neu herausgegeben von W. Schrauth heraus. — Ganswindt, A., Moderne Seifenfabrikation. Leipzig 1921. — Wiltner, F., Die Seifenfabrikation. Wien und Leipzig 1913. — Eger, E.,

Die Seifenindustrie. Bearbeitet von K. Braun. Hannover 1921. — Leimdörfer, J., Beiträge zur Technologie der Seife auf kolloidchemischer Grundlage. Dresden 1911. — Landenberger, Die deutschen Patente, betreffend Verfahren zur Herstellung von Seifen. Berlin SW 61. — Engelhardt, A., Handbuch der Seifenfabrikation. Bearbeitet von F. Wiltner. Wien 1919. — Braun, K., Die Seifenfabrikation. Göschenverlag. — Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Ölen, Seifen und Glycerinen, sowie sonstigen Materialien der Seifenindustrie. Berlin 1910. — Ferner die Literatur in der Einleitung der Kapitel Toiletteseifen, Kosmetik, Wäscherei und Reinigung und vor allem das Organ des Allgemeinen Seifensiedemeister-Verbandes, die „Augsburger Seifensiederzeitung" (abgekürzt Seifens.-Ztg.), eine der bestredigierten Fachzeitschriften auf dem Gebiete der chemischen Technologie.

Den Werdegang der Seifenindustrie in den letzten 40 Jahren beschreibt **B. Lach, Seifens.-Ztg. 1918, 1.** Vgl. **O. Steiner, Seifens.-Ztg. 1908, 445 ff.**

Die Entwicklung der Seifen- und Rohglycerinindustrie bis zum Jahre 1912 schildert **F. Goldschmidt in Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 808.**

Über die Konstitution der Seife siehe die Arbeit von **J. Lewkowitsch in Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 951.**

Über Kolloide und ihre Bedeutung für die Seifenindustrie siehe **A. Welter, Seifenfabr. 35, 3, 21, 50 u. 70.**

Beiträge zur Kenntnis der kolloiden Eigenschaften von Seifenlösungen bringt **Prosch in Zeitschr. d. Öl- u. Fettind. 1922, 393, 410.**

Über die Kolloidchemie der Seife schreibt ferner **Mc Bain in Zeitschr. d. Öl- u. Fettind. 1922, 42 ff.**

Die Seifenfabrikation im Kriege beschreibt **J. Davidsohn in Chem.-Ztg. 39, 329.**

Über den Ursprung der Seife siehe **Österr. Chem.-Ztg. 19, 149.**

Zur Geschichte der Seifenfabrikation siehe die Arbeit von **Deite in Zeitschr. f. Öl- u. Fettind. 1921, 620.**

Wenn man auch im Altertum und im frühen Mittelalter die Bereitung der Seife schon kannte, so wurde sie keinesfalls in größerem Umfange angewendet. Man benutzte vielmehr zum Reinigen in jenen Zeiten neben Wasser schaumbildende Säfte gewisser Pflanzen, natürliche Soda und Holzasche sowie gefaulten Urin. Nach **Plinius** haben die Gallier die Seife erfunden; er erwähnt bereits harte und flüssige Seife. Nach neueren Forschungen (**Moride**) sollen die Gallier die Seife von den Phöniziern übernommen haben. Die Seife der Gallier wurde aus Asche und Ziegentalg bereitet. Sie wurde aber nicht zum Reinigen, sondern zum Glätten der Haare als Pomade benutzt. Als Reinigungsmittel erwähnt zuerst der berühmte Arzt **Galenos** (131—201 n. Chr.) die Seife. Er berichtet, man bereite sie aus Rinder-, Ziegen- oder Hammelfett und Aschenlauge mit Kalk; die deutsche sei die beste, fetteste und reinste, dann folge die gallische. Man könne mit der Seife allen Schmutz von dem Körper und den Kleidern beseitigen.

Über die weitere Geschichte der Seifendarstellung ist wenig bekannt. Im 9. Jahrhundert trieb Marseille lebhaften Seifenhandel, im 14. und 15. Jahrhundert bildeten sich in Venedig, Augsburg, Ulm, Nürnberg bedeutende Seifensiederinnungen und Fabriken. Die wachsende volkswirtschaftliche Bedeutung der Seifenfabrikation erhellt am besten aus der Tatsache, daß im 17. Jahrhundert in England und Frankreich Seifenmonopole bestanden. Da Verfälschungen der Seife nicht ohne weiteres nachweisbar waren, ist es nicht überraschend, daß gegen Ende des 17. Jahrhunderts die französische Regierung sich veranlaßt sah, durch Verordnungen den Fälschern das Handwerk zu legen.

In Deutschland war die Seifenfabrikation Kleingewerbe geblieben, vielfach wurde die Seife aus Talg und Holzasche, deren wässeriger Auszug mit Kalk in Ätzlauge übergeführt wurde, in den Haushaltungen hergestellt. Siehe hierüber **Seifens.-Ztg. 1915, 26.**

Waren auch in der Praxis die Verarbeitungsmethoden der Fette auf Seifen bekannt, so herrschte doch über die Zusammensetzung, die chemische Natur der Fette, Öle und Seifen bis ins 18. Jahrhundert Unklarheit. Der Westfale **Otto Tachenius** beobachtete zwar um 1650 in Öl oder Fett eine „verborgene Säure"; spätere Chemiker schlossen das gleiche aus der trügenden Tatsache, daß Metalle von den Ölen angegriffen werden. Der Franzose **Geoffroy** (1686—1752) beobachtete zuerst, daß das aus Seifen durch Säure abgespaltene Produkt andere Eigenschaften besitze als das Ausgangsfett. Im Jahre 1780 legte **Berthollet** (1748—1822) der Pariser Akademie mehrere aus Mischungen gelöster Seife mit gelösten Erdalkali- oder Metalloxyden hergestellte Metallseifen vor. Fast gleichzeitig machte der Stralsunder Apotheker **Scheele** (1742—1786), Begründer der „Phlogistontheorie", im Jahre 1783 die Entdeckung, daß bei Behandlung von Baumöl mit Bleioxyd eine eigentümliche süße Substanz (Glycerin) — Ölsüß, principium dulce obosum — entsteht, die bei der Oxydation mit Salpetersäure Zuckersäure gibt. Auch das Vorhandensein dieser Substanz im Schweine- und Butterfett brachte keine Erklärung der Seifenbildung, da **Scheele** seine Entdeckung nicht erkannte. Im Banne seiner Phlogistontheorie blieb er bei der Ansicht, daß Öle und Fette aus Kohlensäure, Wasser und — Phlogiston, das ist dem brennbaren Prinzip — zusammengesetzt seien.

Der Begründer der neueren Chemie, **Lavoisier** (1743—1794) hielt auf Grund der Berechnung seiner Verbrennungsresultate das Baumöl für einen Kohlenwasserstoff. Anfang vorigen Jahrhunderts nahm man auch Öle und Fette für einfache organische Körper, die durch Herkunft und

Konsistenz unterschieden wurden. Erst die epochemachenden klassischen Untersuchungen **Chevreuls** (1786—1889) über Fettkonstitution und Seifenbildung, die er 1823 in einer Abhandlung „Récherches chimiques sur les corps gras d'origine animale" veröffentlichte, führten zu den heutigen Fortschritten der Fettanalyse und Fettindustrie, die eng verbunden mit dem bedeutenden Aufschwung der Leblanc-Sodafabrikation bleibt. Die Einfuhr tropischer Pflanzenfette und -öle brachte einen weiteren Fortschritt. (1839 wurde in Hamburg die erste Cocosöl-Sodaseife fabriziert.) Hand in Hand mit der Sodaindustrie entwickelte sich auch in Marseille die Seifenindustrie in größtem Maßstabe. Frankreich hatte bis dahin allein aus Spanien alljährlich für 20—30 Mill. Franken Seife bezogen. — Weitere Einzelheiten bringt **Liebig** in seinen „Chemischen Briefen" (1851), woselbst sich auch die oft angeführte Stelle findet: Die Seife ist das Maß für den Wohlstand und die Kultur eines Staates.

Von der Mitte des vorigen Jahrhunderts ab brachte die Mitverwendung von Harz, Verbesserung der Raffinations- und Bleichverfahren, Einführung der Alkalilauge an Stelle von Soda, Verdrängung der teuren Soda durch den billigen Kalk nach **de Milly** (1831), Einführung der Hydrolyse mit Wasserdampf unter Druck (**Berthelot** 1854) usw. eine wesentliche Produktionssteigerung mit sich. Über Einzelheiten der weiteren technischen, maschinellen Entwicklung und Verbesserung alter, Einführung neuer Methoden sei auf Spezialwerke verwiesen.

Heute produziert wohl Großbritannien die meiste Seife, in zweiter Linie folgen Frankreich und Deutschland. Auch in Nordamerika soll die Seifenproduktion heute bereits eine sehr erhebliche sein. In den Vereinigten Staaten bestanden 1914 371 Seifenfabriken mit 14 200 Arbeitern und einem Anlagekapital von 92,8 Mill. Dollar. Die größten Betriebe liegen in New York, Chicago, Philadelphia und Boston. Kerzenfabriken bestanden 1924 15 Betriebe mit 387 Arbeitern und 2,3 Mill. Dollar Kapital.

Wie auf vielen anderen Gebieten hat die Großindustrie durch die Vorteile, die ihr unter anderen der billige Einkauf der Rohstoffe bietet, sehr viele kleinere Fabriken veranlaßt, den Betrieb einzustellen.

402. Seifenindustrie-Rohstoffe: Fette, nichttrocknende Öle, Japantalg.

Die Rohstoffe bestehen einerseits aus den tierischen und pflanzlichen Fetten, fetten Ölen, Fettsäuren, Harz, andererseits aus den zur Verseifung erforderlichen Alkalien.

Die in der Seifenfabrikation verwendeten Öle und Fette teilt man in zwei Klassen ein, von denen der ersten Klasse der Kernfette der überwiegende Teil der natürlich vorkommenden Öle und Fette angehört, während der zweiten Klasse der Leimfette nur das Palmkernfett und Cocosöl zuzuzählen sind. Die Leimfette sind kalt und halbwarm verseifbar, da sie sich überhaupt bei niederen Temperaturen schon mit konzentrierten Laugen verseifen lassen, doch erfordern die so aus den Leimfetten hergestellten Seifen zu ihrer Aussalzung aus der wässerigen Lösung erheblich größere Salzmengen als die Seifen aus den Kernfetten. — Vgl. **Seifens.-Ztg. 1912, 1185.**

Als Hilfsstoffe sind das zum Auskernen, Aussalzen erforderliche Salz und der zur Umwandlung der Soda oder Pottasche in kaustisches Natron oder kaustisches Kali dienende Kalk anzuführen. Dazu kommen die zur Verfälschung und zur Täuschung der Käufer dienenden unwirksamen Füllmittel Stärke, Leim u. a.

Von den tierischen Fetten werden angewendet: Alle Talgarten, die Trane der Seesäugetiere (Walfett, Waltran, Fischtalg u. dgl.) und gewisser Fischarten (Heringstran), Knochenfett, meistens in Verbindung mit anderen Fetten für Eschweger und andere Seifen, Abfallfette jeder Art usw. (S. die einzelnen Kap.).

Nach einer Notiz in **Seifens.-Ztg. 1912, 1043** ist der Japantran, und zwar das Naturprodukt zur Herstellung von Kernseifen seines üblen Geruches wegen weniger geeignet als der Waltran, der schwächer riecht. Günstigere Resultate werden mit den hydrierten und gehärteten Tranen erzielt. Vgl. **Jahrg. 1890, S. 29 u. 201.**

Von den nicht trocknenden Pflanzenfetten und -ölen (s. a. **[804 ff.]**) kommen vornehmlich folgende in Betracht:

Palmöl, das in der Seifenindustrie meist verwandte Pflanzenöl, aus den geschälten Früchten von Elaeis guineensis durch Auskochen gewonnen, rotgelbe, weiche Masse mit angenehmem, veilchenähnlichem Geruch. Es enthält Palmitin, Olein neben freier Palmitin- und Ölsäure. Schmelzpunkt 27° C, bei altem Öl etwas höher. Erwähnenswert ist, daß auch die Togoneger das Palmöl zur Seifenfabrikation benützen, wobei ihnen Bananenasche als Verseifungsmittel dient. (**F. O. Koch, Seifenfabr. 1908, 125.**)

Palmkernöl, aus den Kernen der Elaeis guineensis durch Auspressen oder Extraktion erhaltene, weiße bis gelbe Masse von kakaoähnlichem Geruch. Schmelzpunkt 25—26° C, bei altem Öl etwas höher.

Cocosnußöl, aus den Früchten der Cocospalme Cocos nucifera durch Auspressen gewonnen, grünlich-weiße, weiche Masse. Schmelzpunkt 21° C, bei altem Öl bis 31° C; Seife daraus hart und glänzend weiß. Als bestes Cocosöl gilt das Cochinöl, während das Ceylonöl meistens ranzig ist und nicht rein weiße, sondern graue Seifen liefert. Dasselbe gilt auch von dem Copraöl. Über Gru-gruöl, das Produkt einer Cocosnußpalmenart, als Ausgangsmaterial für eine fast weiße und gut schäumende Seife siehe **A. W. Knapp** in **J. Soc. Chem. Ind. 33, 9.** Die sog. abfallenden Cocosöle sind nicht vielleicht minderwertig und dürfen deshalb nicht mit anderen wenig wert-

vollen Fetten gemischt werden. Diese Bezeichnungsweise bezieht sich nur auf den mehr oder minder großen Prozentgehalt der betreffenden Öle an freier Säure. (**G. Knigge, Seifenfabr. 34, 1250.**)

Olivenöl, Baumöl, aus den Oliven, den Früchten des Olivenbaums Olea europea durch Auspressen gewonnenes Öl. Die erste kalte, schwache Pressung liefert das feinste Speiseöl, Provenceröl usw. (**Bd. IV [547]**); die nach Zusatz heißen Wassers und schwacher Gärung durch scharfe Pressung erhaltene Öle kommen für die Seifenfabrikation in Betracht. Olivenöl enthält etwa 28% Palmitin und Stearin (etwas Arachin) und 72% Olein. Es wird häufig mit billigeren Ölen wie Baumwollsamen-, Rüb-, Sesam-, Palmkernöl verfälscht.

Sesamöl, aus den Samen von Sesamum indicum durch Pressen erhalten. Das kalt gepreßte Öl wird wie Olivenöl als Speiseöl, das heiß gepreßte für die Seifenfabrikation benutzt. Es ist goldgelb, wird nicht leicht ranzig; es besteht aus Olein, Palmitin und Stearin, ist leicht verseifbar.

Erdnußöl, aus den Samen der Erdnuß, Arachis hypogaea, einer in Afrika, Asien sowie Südeuropa kultivierten Leguminose, besteht aus Arachin, Palmitin und Physetolin. Ist kalt gepreßt farb- und geruchlos, heiß gepreßt ist es gefärbt und besitzt einen widerlichen Geruch. Wird besonders in Mischung mit Palmkernöl oder anderen Fetten zur Herstellung von Kern- und Schmierseifen (Silberseife) verwendet.

Mandelöl, durch kaltes Pressen von Bittermandeln, Pfirsichkernen usw. erhalten, gelblich gefärbt und nahezu geruchlos, wird nur für feine Toiletteseife, meistens in Verbindung mit Cocosöl benutzt.

Über das durch Extraktion oder Pressen von Reiskleie gewonnene Reisöl als Ausgangsmaterial für transparente, kältebeständige, feste und sehr haltbare Schmierseifen und ferner in Gemeinschaft mit harten Fetten als Rohprodukt für Riegel- und Natronkernschmierseifen siehe **J. Davidsohn, Seifenfabr. 34, 178.**

Mowrahöl wird aus den Samen der auf Madagaskar wachsenden Sapotacee Bassia longifolia gewonnen und stellt ein Kernfett, dagegen kein Leimfett dar, so daß es wohl Cottonöl, Erdnußöl und Sesamöl, nicht aber Cocos- oder Palmkernöl zu ersetzen vermag. In kleineren Mengen kann es daher bei der Fabrikation der Haushaltseife verwendet werden, doch ist darauf hinzuweisen, daß die Ölkuchen ein auch auf die Schleimhäute stark reizend wirkendes Herzgift enthalten. (**G. Knigge, Seifenfabr. 34, 465.**)

Die übrigen nichttrocknenden Pflanzenöle, wie Rüböl, Rapsöl sowie feste Pflanzenfette, wie Muskatnußbutter, Kakaobutter, Sheabutter usw., kommen für die Seifenfabrikation kaum in Betracht.

Der Japantalg, auch als Japanwachs bezeichnet, der aus Fettsäureglyceriden mit 11—14% Glycerin besteht, aus Sumachfrüchten gewonnen wird, sich in organischen Lösungsmitteln leicht löst, zwischen 56 und 55° schmilzt und sich gut spalten und verseifen läßt, liefert mit 40grädiger Natronlauge allein versotten, eine sehr harte, spröde, schwer in Wasser lösliche und wenig schäumende Seife, die gegen Kochsalz sehr unempfindlich ist und bedeutende Salzmengen aufnimmt, die dann in dem auf der Unterlauge schwimmenden Kern enthalten sind, während die Unterlauge Seife gelöst enthält und leicht gallertartig erstarrt. Es empfiehlt sich, den Japantalg zusammen mit Weichfetten und Ölen zu verarbeiten und zur Gewinnung geschmeidiger, gut schäumender, leicht löslicher Kernseifen Kalilauge zuzusetzen. Der Japantalg eignet sich ebenso wie seine Fettsäure auch zur Herstellung weißer, sehr fester und daher weit ausschleifbarer Schmierseifen, für sich allein jedoch nicht als Ersatz für Kernöl, da die Seifen, wie gesagt, zu fest werden. Am besten verarbeitet man ihn zusammen mit weichen Fetten, besonders mit gebleichtem Palmöl, oder man setzt mehr Harz zu. Die Glycerinausbeute ist bei vorheriger Spaltung des Pflanzentalges sehr gut. Es empfiehlt sich, die Unterlaugen in größeren Betrieben zu sammeln und die noch in ihnen enthaltenen Fettsäuren durch Zusatz von Schwefelsäure auszuscheiden. (**Seifens.-Ztg. 1910, 1345.**) Vgl. **G. J. Fels, Seifenfabr. 36, 141** bzw. **Seifens.-Ztg. 43, 74.**

403. Trocknende Öle, Abfallfette, Ölsäure; Seife- und Rohstoff-Ein- und -Ausfuhr.

Leinöl, aus den Samen der Leinölpflanze Linum usitassimum, ist kalt gepreßt, „geschlagen" goldgelb, warm geschlagen dunkelgelb und von schärferem Geruch und Geschmack. Es besteht aus den Glyceriden der Palmitin-, Stearin- und Leinölsäure, wird zuweilen mit Harz verfälscht. In der Seifenindustrie wird es allein und in Verbindung mit Baumwollsamen- oder anderen Ölen in sehr bedeutenden Mengen verarbeitet. Kalileinölseifen gefrieren auch bei hoher Kälte nicht. Als Ersatz für Cottonöl kann Leinöl nur mit geringem Erfolge verwendet werden, da es schwerer verseifbar ist, die Seife leicht fleckig macht und ihr einen spezifisch unangenehmen Geruch verleiht. Besser verhält sich ein nicht mit Lauge, sondern mit Schwefelsäure vorbehandeltes Leinöl, das in dieser reinen gebleichten Form zu guten Riegelseifen führt. (**Seifens.-Ztg. 1907, 913.**) — Vgl. **[105].**

Hanföl aus den Samen der Hanfpflanze, Cannabis sativa, frisch geschlagen hellgrün, wird allmählich braungelb. Früher viel für Schmierseifen benutzt, denen es die beliebte grüne Farbe erteilt, auf diesem Gebiete durch die Leinölseifen meistens verdrängt, die künstlich grün gefärbt werden.

Ricinusöl aus den Samen des Wunderbaumes, Ricinus communis, durch starkes, einmaliges Pressen, farblos oder schwach gelblich, besteht aus dem Glycerid der Ricinusölsäure und etwas

Stearin und Palmitin. Läßt sich wie Cocosöl mit Natronlauge leicht in der Kälte verseifen. Die Seife ist weiß und transparent. Ricinusöl wird in großen Mengen zu Türkischrotöl verarbeitet.

Baumwollsamenöl (Cottonöl), aus den Samen der Baumwollpflanzen, Gossypiumarten, durch Pressen gewonnen. Rohes, nicht durch Behandeln mit Natronlauge raffiniertes Baumwollsamenöl ist rötlich bis bräunlich. Raffiniertes Öl ist gelb. Es besteht aus Palmitin und Olein, hat einen angenehmen, nußähnlichen Geschmack. Es verseift sich ziemlich schwer, auch läßt sich die Seife nicht vollständig aussalzen. Die anfänglich weiße Seife wird beim Trocknen gelb und nimmt einen schlechten Geruch an. Es wird meistens mit anderen Fetten, Palmkern- oder Cocosöl zusammen verarbeitet.

Sonnenblumenöl, aus den Samen der besonders in Rußland cultivierten Sonnenblume Helianthus annus, kalt gepreßt, hellgelb und langsam trocknend wird als Speiseöl gebraucht, heiß geschlagen zu Kern- und Schmierseifen verarbeitet.

Unter den Abfallprodukten der Speisefettindustrie (s. a. die Abfallfette in [309]), die in steigenden Mengen dem Seifengewerbe zufließen, und als Cocosöl- und Palmkernölfettsäure bezeichnet werden, kann man nach **H. Gehring** unterscheiden solche, die ohne saure Reinigung direkt in den Handel kommen und neben Fettsäuren und Neutralfetten Schmutz und Wasser, Kalk- und Natronseife enthalten, ferner in solche, die durch Vorbehandlung mit Säure seifenfrei gemacht wurden, aber noch unrein sind, und schließlich in Abfallöle, die mit anderen von der Sesam-, Erdnuß- oder Cottonölreinigung herrührenden Abfallölen gemischt sind. In **Seifens.-Ztg. 40, 470** bringt der Verfasser Angaben über die Untersuchung dieser Produkte und ihre dementsprechende Bewertung.

K. Müller empfiehlt als billiges Rohmaterial für die Seifenindustrie das Destillationsprodukt dunkler, übel riechender Abfallfette zu verwenden, da der Geruch dieser Fette bei Verwendung auch einfacher Destillierapparate ebenso gut ist als jener der Saponificate. (**Seifens.-Ztg. 41, 699 u. 726.**)

Ölsäure, fälschlich im Handel Olein benannt, die bei der Stearinfabrikation als Nebenprodukt in sehr bedeutenden Mengen abfällt, ist ein sehr geschätzter Rohstoff für Kern- und Schmierseifen. Vielfach bereitet sich der Textilindustrielle an Ort und Stelle durch Neutralisieren der Ölsäure mit Ammoniak eine beispielsweise zum Waschen, dem sog. Entgerben der rohen Wollstoffe dienende vortreffliche Seifenlösung. [386.]

Als Fettstoffe für helle abgesetzte Seifen eignen sich Fettsäuren oder Neutralfette des Palmkernöles, Cottonöles, ferner helle talgartige Fette und evtl. gebleichtes Palmöl, für dunkle Sorten außerdem die verschiedenen Marken von Knochenfett, Sulfuröl, rohem Palmöl und Sesamabschlagöl. (**Seifens.-Ztg. 1908, 79.**)

Deutschlands Seife- und Seiferohstoff-Ein- und -Ausfuhr:

		1912		1911	
		Tonnen	Mark	Tonnen	Mark
Seife	E.	417	696 000	375	625 000
	A.	4 645	6 033 000	4 453	5 678 000
Erdnußöl und Seamöl	E.	1 605	1 308 000	1 088	742 000
Baumöl	E.	3 583	4 834 000	2 010	3 030 000
Baumwollsamenöl	E.	26 874	15 678 000	17 447	10 514 000
Ricinusöl	E.	8 585	4 959 000	7 653	4 487 000
Palmöl	E.	11 873	7 064 000	10 348	6 497 000
Palmkerne	E.	261 408	99 327 000	250 664	90 170 000
Palmkernöl	E.	32 340	24 029 000	38 859	28 687 000
Kopra	E.	183 258	96 019 000	148 066	76 167 000
Cocosnußöl	E.	18 329	14 533 000	8 997	7 061 000
Talg	E.	11 474	6 657 000	11 677	6 981 000
Ölsäure und Öldraß	E.	21 429	16 072 000	21 833	14 847 000
Knochenfett, Abfallfette, Stearinteer	E.	2 740	1 425 000	3 508	1 824 000
	A.	9 237	3 740 000	9 122	3 249 000
Tran usw.	E.	37 476	18 066 000	26 572	13 497 000
Harz	E.	123 937	41 053 000	113 199	42 951 000
	A.	19 078	7 361 000	24 272	8 044 000

404. Kriegsfettquellen für die Seifenindustrie.

Während des Krieges machte sich bei der Fabrikation der Haushaltungsseifen vor allem der Mangel an Palmkernöl, Erdnußöl und anderen flüssigen Ölen fühlbar und es standen an Rohmaterialien für Riegelseifen nur zur Verfügung: Talg, Cocosölfettsäure, Leimfett, Tran und Abfallfette und für Schmierseifen Leinöl- und Leinölfettsäuren.

Nach Erlaß des Talgverbotes blieben nur noch Knochenfett, Abdeckereifett und Leimfett als Rohmaterial übrig, die mit Kaliumbichromat und Salzsäure gebleicht, mit Natronlauge,

(bei Grundseifen mit einem Zusatz von 5% Kalilauge) verseift, gute Seifen lieferten, wenn man den Kalilaugenseifenleim der Natronseife bei der Fertigstellung zufügte und die Seifenspäne, ehe man sie in die Piliermaschine gelangen ließ, möglichst gut trocknete. Da diese Fettarten der Menge nach bei weitem nicht genügten, zog man nach **G. J. Fels** andere organische Verbindungen von mäßig saurem Charakter als Streckmittel mit heran und unter ihnen vor allem die Naphthensäuren, die mit Alkali wasserlösliche, der hydrolytischen Spaltung mehr oder minder unterliegende Salze liefern [237]. Außerdem wurden noch Essig- und Oxalsäure als verwendbare Seifenfüllstoffe, verarbeitet, ferner Verbindungen aus der Phenolreihe, und schließlich versuchte man eine Beschwerung des Seifenmoleküls oder eine Erhöhung seiner Alkaliadditionsfähigkeit durch Einführung saurer Gruppen (s. u.) zu bewirken. **Seifens.-Ztg. 42, 741** und **43, 45** bzw. **Seifenfabr. 36, 71.**

In erster Linie war aber, vor allem während des Krieges, die Industrie der gehärteten Fette [374] bemüht, den Bedarf der Seifenfabriken zu decken. Die hydrierten Öle führen allerdings zu Produkten, die ursprünglich ihres Eigengeruches wegen und dann auch wegen der vorhandenen oder vermeintlichen geringeren Schaumkraft der aus ihnen bereiteten Produkte nur schwer Boden faßten, heute ersetzen sie aber einen großen Teil der immer teurer werdenden natürlichen Rohstoffe und füllen unter den verschiedensten Handelsnamen wie als Talgol, Candelite usw. in der Seifen- und Kerzenindustrie einen bedeutenden Platz aus.

Im allgemeinen s nd die aus den reduzierten, also gehärteten Produkten hergestellten Materialien völlig ähnlich jenen, die man aus natürlichen harten Fettsäuren erhält. Die genannten Nachteile der geringeren Schaumkraft, des Eigengeruches und ferner der längeren Verseifungsdauer dieser Produkte bedingen, daß sie hauptsächlich als Zusatz zu natürlichen Fetten dienen. Nach Mitteilungen der Germania - Ölwerke soll es übrigens gelungen sein, ein zunächst allerdings noch recht teueres geruchloses Hartfett herzustellen. Im übrigen gewinnt man nach diesen Verfahren aus Ricinusöl ein geruch- und geschmackloses Produkt, dessen sonstige Eigenschaften von jenen des ungehärteten Öles gar nicht abweichen. Aus Baumwollsamenöl erhält man ein bei etwa 71° schmelzendes Material, das sich für die Kerzenfabrikation eignet, aus anderen Pflanzenölen kann man Ersatzmittel für Kakaobutter, aus Lebertran und anderen Fischölen Buttterersatzmittel herstellen usw. Das Talgol ist jedenfalls ein sehr brauchbarer Ersatz für Kernöl, wenn es richtig angewendet und dem Kernöl allein ohne andere weiche Öle zugesetzt wird, da die Seifen sonst zu weich ausfallen.

Über die günstigen Ergebnisse eines Probesudes mit 40% Rindertalg, 20% Cocosöl und 40% Talgol siehe den Bericht in **Seifens.-Ztg. 40, 334** u. **368**; vgl.: Herstellung einer Haushaltseife aus Talgol mit 30% Harz, **ebd. 1912, 869.**

Dessenungeachtet müßten die gehärteten Öle jedoch, sowohl als Neutralfette, wie auch als Fettsäuren, noch wesentlich billiger werden, um die Stelle einzunehmen, die ihnen anfänglich, zum Teil allerdings auf Grund unhaltbarer Versprechungen von interessierter Seite, zugedacht war. **(Seifenfabr. 28, 1331**; vgl. **Berge, Seifens.-Ztg. 39, 1333.)** Vgl. **J. Schaal, ebd. 1912, 821** u. **845,** ferner **E. Schuck, ebd. 42, 138.**

Ein weiterer Weg zur Behebung des Fettmangels während des Krieges bot sich in der sog. Versäuerung ungesättigter Fette und Öle. Sie bringt ebenfalls recht beachtenswerte Rohstoffe hervor und führt vor allem zu Produkten, die wie jene aus den schwer beschaffbaren Palmkernöl oder Cocosöl rasch und reichlich schäumen. Das Prinzip der Methode beruht darauf, daß man die ungesättigten Valenzen der Ölsäure, ähnlich wie es bei der Sulforicinolsäure geschieht, durch Säuregruppen absättigt. Die so erhaltenen Sulfoleate liefern dann als solche leichter verseifbare und besser schäumende Seifen als Palmkernöl und Cocosöl und als Zusatz zu gehärteten Fetten Produkte, die deren ungünstige Eigenschaften nicht zeigen. **(O. Heller, J. Leindörfer, J. Schaal** usw. in **Seifenfabr. 32, 803, 903, 925, 953** bzw. **873.)**

Vollständig läßt sich jedoch das durch seine hohe Verseifungszahl (245—250), seine leichte Verseifbarkeit, den angenehmen aromatischen Geruch, die helle Farbe, den hohen Glyceringehalt (etwa 12,5%) und die große Schaumfähigkeit und Festigkeit der gewonnenen Seifen ausgezeichnete Palmkernöl nicht ersetzen und auch als Zusatzöle wählt man aus besten nur Abfallöl der Margarinefabrikation, gebleichtes Palmöl, weiße Pflanzenfettsäuren (Rückstände der Palmkernöl-, Cocosöl-, Cottonöl-, Erdnußölfabrikation) und evtl. reines Abdeckereifett. **(Seifens.-Ztg. 40, 311.)**

In neuerer Zeit wurden die Seifenrohstoffmengen dadurch erheblich vergrößert, daß man zur Herstellung von Schmier- und Faßseifen als Fettersatz das Braunkohlenteerdestillationsgasöl verwendet und ferner bituminöse Gesteine, vor allem die Posidonienschiefer des oberen Lias, auf solche Gasöle verarbeitet. Diese Gesteine finden sich in Deutschland recht weit verbreitet und es sind schon Arbeiten im Gange, um diese Fundstätten auszubeuten. **(A. Schmidt, Seife IV, 94.)**

Auch das „Tallöl" **(Bd. II [118])** gibt hydrogenisiert ein helles, fast geruchloses Seifenrohmaterial **(D. R. P. 361 734).**

405. Verseifungsvorgang, alkalische Hilfsstoffe.

Die in der Natur vorkommenden fetten Stoffe, die je nach ihrer Konsistenz bei gewöhnlicher Temperatur zunächst ohne Rücksicht auf ihre Abstammung in talgige, butterige und ölige Fette unterschieden werden, sind Glycerin, in dem drei Wasserstoffatome durch Reste der Stearin-,

Palmitin-, Öl- oder Leinölsäure ersetzt sind. Die Spaltung dieser Triglyceride in Glycerin und Fettsäuren heißt Verseifung, erfolgt sie unter dem Einflusse von alkalischen oder erdalkalischen Laugen, so entstehen nicht die Fettsäuren selbst, sondern ihre Alkali- bzw. Erdalkalisalze, die man Seifen nennt.

1. Fett: $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3 + 3\,NaOH = 3\,C_{16}H_{31}O_2Na + C_3H_5(OH)_3$.

2. Fettsäure: $C_{16}H_{32}O_2 + NaOH = C_{16}H_{31}O_2Na + H_2O$.

Der Regel nach werden die Seifen nach dem ersteren Verfahren aus tierischen und pflanzlichen Fetten und Ölen aller Art gewonnen. — Vgl. [844].

Das Produkt der meist in der Hitze ausgeführten Verseifung ist der Seifenleim, das ist eine kolloidale Lösung von Glycerin und fettsauren Salzen in viel Wasser. Die Art der verwendeten Lauge und die Aufarbeitung des Seifenleimes ist entscheidend für das Resultat: dampft man den mit Kalilauge erhaltenen Seifenleim ein, so erhält man nach dem Erkalten Schmierseife, während bei Verwendung von Natronlauge die festwerdende Leimseife entsteht, salzt man den Seifenleim mit Kochsalz aus, so resultiert als unlösliche, auf der Unterlauge schwimmende Masse die Kernseife, während die das Glycerin enthaltende Unterlauge auf Glycerin verarbeitet wird. Die nach dem Erkalten schneidbare Kern-(Riegel-)seife enthält noch etwa 35% Wasser und muß getrocknet werden.

Außer beim Cocosöl findet die Verseifung der Fette durch die Alkalien praktisch nur durch Kochen statt, wobei die Stärke der angewendeten Lauge von großer Bedeutung für den Verseifungsvorgang ist. Im allgemeinen lassen sich die meisten Fette nur dann durch Kochen leicht verseifen, wenn man zunächst mit schwacher Lauge beginnt und dann mit einer stärkeren zu Ende siedet. Dies erklärt sich durch die Unlöslichkeit der gebildeten Seife in starker Lauge, die nur durch den Zusatz von viel kohlensaurem Alkali aufgehoben werden kann.

Die zum Verseifen dienenden Alkalien sind in erster Linie Ätzlaugen, ferner Alkalicarbonate, Erdalkalioxyde und Ammoniak, wichtige Hilfsstoffe sind außerdem die Alkalisilicate von Art des Wasserglases.

Vor Erfindung der Soda nach dem Leblancverfahren mußte sich der Seifensieder mit der in den verschiedensten Ländern natürlich vorkommenden Soda (Trona, Barilla, Salicor usw.), das Hausgewerbe mit der in spärlicher Menge aus Holzasche ausgezogenen Pottasche und Sodalauge behelfen. Es erübrigt sich darauf näher einzugehen, da heute nur noch die im Großbetrieb gewonnenen Alkalien benutzt werden, deren Reinheit, Gleichmäßigkeit und billiger Preis eine sachgemäße Betriebsführung gewährleisten.

1. Soda, kohlensaures Natron, Natriumcarbonat kommt als wasserfreie calcinierte Soda CO_3Na_2 oder als Krystallsoda $CO_3Na_2 + 12\,H_2O$ in den Handel. Seit 1873 ist das Leblancsche Herstellungsverfahren durch das von **Dyar** und **Heuming** erfundene, durch **Solvay** in den Großbetrieb eingeführte Ammoniakverfahren stark verdrängt worden. Von der Gesamtproduktion von 1 760 000 t Soda wurden im Jahre 1902 nur noch 150 000 t nach dem Leblancverfahren, alle übrigen nach dem Ammoniakverfahren erzeugt.

2. Ätznatron, Seifenstein, kaustische Soda, Natriumhydroxyd NaOH wurde früher wie erwähnt durch Umsetzung der Soda mittels Ätzkalks nach folgender Gleichung erhalten:

$$CO_3Na_2 + Ca(OH)_2 = 2\,NaOH + CO_3Ca\,.$$

Heute ist sie ein Produkt der Alkalichloridelektrolyse, eines wichtigen Zweiges der anorganischen Großindustrie. S. hierüber **Bd. IV** [36].

Die kaustische Soda kommt in Form weißer, stark wasseranziehender Schmelzstücke oder Brocken in eisernen Trommeln in den Handel. Sie ist das weitaus wichtigste Alkali für die Seifenfabrikation. Man stellt in einem großen eisernen Kessel (Äscher) eine Lösung her, indem man in die eiserne Trommel am Deckel und Boden je ein großes Loch einschlägt und sie dann mittels eines über dem Äscher befindlichen Flaschenzugs bis in die Hälfte der Höhe des Äschers herabläßt. Durch Zulassen der berechneten Menge Wasser wird eine Lauge von entsprechendem Gehalt bereitet. Öfteres Auf- und Abziehen der Trommel beschleunigt die Auflösung der Soda. Übliche Konzentrationen der Lauge sind 30, 24 und 10—14° Bé.

Pottasche, kohlensaures Kali, Kaliumcarbonat K_2CO_3 (**Bd. IV** [15]) dient zur Herstellung von Schmierseifen.

Ätzkali, kaustisches Kali, Kaliumhydroxyd KOH, aus Pottasche mit Ätzkalk in analoger Weise wie Ätznatron aus Soda hergestellt, kommt in wasseranziehenden Stücken oder in dünnen Stangen in den Handel, dient zur Herstellung von Schmierseifen.

Über die Herstellung der Ätzlaugen im Eigenbetriebe der Seifenfabriken ist in **Seifens.-Ztg. 1922, 154** berichtet.

Wasserglas, Kali- und Natriumsilicat bildet mit freien Fettsäuren Seifen unter Abscheidung von Kieselsäure. Die Glyceride der Fettsäuren werden durch Wasserglas nicht verseift. Wasserglas wird vielfach den Seifen zugesetzt, es wird ihm die Wirkung nachgerühmt, die Bildung der unlöslichen, schmierigen Kalkseifen bei Anwendung harten Wassers zu verhindern. Das dabei gebildete Calciumsilicat und die freie Kieselsäure sollen sich im Gegensatz zu den Kalkseifen leicht durch Spülen entfernen lassen. Vgl. [448].

406. Ammoniakverseifung, Salmiakseifen.

Zur Herstellung von Seife nach dem Ammoniakverseifungsverfahren arbeitet man nach **C. Stiepel** praktisch in der Weise, daß man in eine ständig gekühlte Lösung von 6,5 Tl. Ammoniak und 25 Tl. Kochsalz geschmolzene flüssige Fettsäure allmählich einfließen läßt, bis eine körnige Seife zur Ausscheidung gelangt, die man von der Unterlauge befreit und bis zur völligen Entfernung des Salmiaks mit heißer starker Kochsalzlösung auswäscht. Die gesamten Salmiakfiltrate werden dann möglichst verlustlos auf Ammoniak verarbeitet, die körnige Seife wird auf mechanischem Wege durch die Strangpresse in dichte Riegel verwandelt. **(Seifenfabr. 21, 768.)**

Durch Spaltung der Fette mit wässerigem Ammoniak im Autoklaven in der Hitze erhält man ebenfalls eine glatte Bildung von Ammoniumseifen, die mit Kochsalz in Natriumsalze umgewandelt werden. Aus den abgeschiedenen Salmiak wird wieder Ammoniak gewonnen, das in den Betrieb zurückgeht. **(Garelli und de Paoli, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1729.)**

Über Aufarbeitung der Fette mit wässeriger Ammoniakflüssigkeit unter Druck und die Trennung bzw. Zerlegung des Gemisches von Glycerin und Ammoniakseife siehe **D. R. P. 23 777.**

Nach **E. P. 3441/1885** wird die Verseifung eines Gemisches von 8 Tl. Stearin, 4 Tl. Cocosöl je 1 Tl. Kali- und Natronhydrat und 6 Tl. Wasser dadurch bewirkt, daß man in die Masse unter Druck Ammoniakgas einpreßt.

Zur Trennung der bei der Verseifung von Fettstoffen und von Ölsäure mit Ammoniak entstandenen flüssigen von der festen Ammoniakseife, zersetzt man diese stufenweise durch Kochen mit Wasser in einem Dampfstrom, um zunächst die festen freien Fettsäuren zu gewinnen, bzw. behandelt sie derart mit kaltem Wasser, daß nur das Ammoniumoleat in Lösung geht. **(D. R. P. 209 537.)**

Zur Gewinnung von Natronseife verseift man nach **D. R. P. 72 921** (vgl. **D. R. P. 43 340** und **D. R. P. 13 531**) 34 Tl. Fett mit 31 Tl. Ammoniak vom spez. Gewicht 0,96 während mehrerer Stunden unter einem Druck von 4 Atm. bei etwa 100°. Die so hergestellte Ammoniakseife wird von der Ammoniak und Glycerin enthaltenden Lauge getrennt und langsam mit 16—23% einer etwa 80° warmen wässerigen Lösung von phosphorsaurem Natron oder Kochsalz übergossen, so daß die Natronseife sich langsam ausscheiden kann; dann erwärmt man auf 100° und siedet unter Umrühren auf Kern, färbt evtl., parfümiert und preßt in Formen.

Auch durch Erhitzen z. B. von 100 Tl. Fett, 15—20 Tl. Ammoniak, 20—30 Tl. Salz und 200—300 Tl. Wasser, kann man nach **Whitelaw (Pharm. Zentrh. 1876, 203)** reine Natronseife erhalten. Diese Reaktion ist eine Folge der großen Löslichkeit der Ammoniakseife in ammoniakhaltigem Wasser und der Unlöslichkeit der Natronseife in Wasser, das mehr als 5% Kochsalz enthält.

Nach **D. R. P. 84 625** erhält man eine harte Kaliammoniakseife durch Verseifung von Olivenöl mit einem Gemenge von Ätzkalilauge und Ammoniaklösung im geschlossenen Gefäß bei mäßiger Temperatur.

Das neue Seifenherstellungsverfahren von **Barbé-Garelli de Paoli** auf der Grundlage der Bildung des Ätznatrons während der Reaktion beruhend (Sättigung der Fettsäuren mit Ammoniak und Umsetzung der gebildeten Ammoniakseifen mit Kochsalz in Natronseifen) soll eine bedeutende Überlegenheit über die üblichen Seifenherstellungsmethoden ergeben **(Zentr.-Bl. 1919, IV, 428).**

Zur Verseifung eines Fettes reicht die theoretisch nötige Menge Ätznatron nicht aus, da zwischen der Tendenz des Wassers, die gebildete Seife zu dissoziieren und dem Verseifungsvorgang ein Gleichgewichtszustand eintritt. Um neutrale, die Haut nicht angreifende Seifen herzustellen, kann man die überschüssige Lauge durch Zusatz von Ammoniumsalzen (Salmiak) und entsprechend langes Sieden, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, eliminieren und so völlig neutrale Seifen erhalten. **(J. Davidsohn und G. Weber, Seifens.-Ztg. 1908, 2.)** Vgl. **E. P. 14 681-1885** u. **[471].**

Zur Herstellung einer Salmiakseife verseift man nach **D. R. P. 113 895** eine Fettsäure teilweise und fügt 100 Tl. der stark sauren Seife in heißem Zustande 100—150 Tl. zum größten entwässertes Chlorammonium zu. Nach dem Erkalten wird die Seife in Späne gehobelt, die man einer kalt gerührten Seife oder einem Seifenpulver beimengt; beim Gebrauch entwickelt die Seife Ammoniak. Der Zusatz von Ammonsalzen zu Seifen ist schon in **A. P. 184 512** (vgl. **A. P. 183 986**) und **E. P. 14 681/1885** geschützt gewesen.

407. Carbonatverseifung.

Kirchner, O., Die kaustische und kohlensaure Verseifung. Wien und Leipzig 1910.

Vgl. ferner **Seifens.-Ztg. 1906, 525; F. Goldschmidt, Seifens.-Ztg. 1909, 178**: Carbonatverseifung und die Verseifung unter Druck.

Während die ätzalkalische Verseifung der Neutralfette zu fettsauren Alkalisalzen (Seifen) und Glycerin führt, ergeben die sauren Fettspaltungsverfahren **[343]** freie Fettsäuren neben Glycerin. Die freien Fettsäuren werden in steigendem Maße auf dem Wege der Carbonatverseifung in Seifen übergeführt, da es sich nur noch um eine Salzbildung handelt, die durch bloße Behandlung mit Soda oder Pottasche herbeigeführt wird. Es ist vorteilhaft, die Fettsäuren im flüssigen Zustande aus einer am Boden des Kessels liegenden Schlange mit feinen Löchern

ausströmen zu lassen, so daß die Fetttröpfchen allenthalben die von Dampf durchströmte Sodalösung durchdringen. Die Verseifung, besser: Neutralisation, geht dann rasch und ohne starkes Schäumen vor sich. Wichtig ist, daß man nicht die Sodalösung zur Ölsäure fließen läßt, sondern umgekehrt verfährt, um ein gleichmäßiges Entweichen der Kohlensäure zu erzielen und die Bildung von Klumpen zu verhindern. Auch ist es nötig, um ein dünneres Sieden zu bewirken, zur richtigen Zeit Kochsalz zuzusetzen und den ganzen Sud z. B. mit einem Ansatz von 16 Tl. Talgfettsäure und 9 Tl. Kernölfettsäure im Dampf zu vollziehen.

Nach einer Abänderung verkocht man bei der praktischen Ausführung der Carbonatverseifung den Leimniederschlag des vorangegangenen Sudes im direkten Dampf mit der ganzen, zur Neutralisation der Fettsäure nötigen Sodamenge, läßt, wenn der Kern fertig gesotten ist, vorsichtig, wegen der Kohlensäureentwicklung die geschmolzenen Fettsäuren zufließen, dampft bis zum gleichmäßigen Sieden ab und fügt, wenn die Soda verbraucht ist, die dem Fettgehalt der Fettsäure entsprechende Natronlaugemenge zu. Man kann bei bekannter Weiterarbeit auf diesem Wege Eschweger- und auch Schmierseifen herstellen. **(G. Kanzler, Seifenfabr. 22, 698.)**

Die Carbonatverseifung kann auch dann zur Anwendung gelangen, wenn die Fettsäuren nachträglich mit kaustischem Kali verseift werden. Besonders bei der Herstellung glatter und transparenter Faßseifen ergeben sich durch Ersatz der Natronlauge gegen calcinierte Soda gewisse Vorteile, und zwar aus dem Grunde, weil die Affinität von Kali und Natron zu den Fettsäuren die gleiche ist. Bei Verseifung mit einem bekannten Gemisch aus Kali- und Natronlauge zeigt die Seifenmasse dasselbe Verhältnis an Kali- und Natronseife wie die überschüssige, nicht in Reaktion getretene Lauge. Alkalicarbonate in Mischung haben beim Verseifungsversuch, beispielsweise bei Anwendung von Kalium- und Natriumcarbonaten, die vorherrschende Tendenz, Kaliseifen zu bilden. Aus Natronseife entsteht mit Kaliumcarbonat geschmolzene reine Kaliseife, Kaliseife gibt mit Soda geschmolzen nur eine geringfügige Bildung von Natronseife. Chloride verhalten sich umgekehrt wie Carbonate. Sie bilden mit Vorliebe Natronseifen, weshalb Kaliseifen mit Natronsalzen nicht ausgesalzen werden können. Vorsicht ist nur bei Neutralfetten am Platze, da bei ihnen die Carbonatverseifung leicht zu Fehlsuden führt. **(Seifens.-Ztg. 1907, 949 u. 972.)**

Die Beschreibung des Verfahrens der Verseifung von Fettsäuren und Harzen mit Alkalicarbonaten in geschlossenen Gefäßen unter Druck bei gleichzeitiger Gewinnung von Kohlensäure findet sich in **D. R. P. 158 929.**

Ein Verfahren der Herstellung einer Seife, bei deren Gebrauch die Bildung freien Alkalis vermieden wird, aus fettsauren Salzen und Bicarbonat ist in **D. R. P. 88 468** beschrieben. Die entweichende Kohlensäure wird zu anderweitigem Gebrauch aufgefangen. Vgl: **F. P. 348 708.**

Zur Herstellung von Schmierseifen nach dem Carbonat-Verseifungsverfahren soll man die Fettsäuren allmählich in siedende 33grädige Pottaschelösung eintragen, nach Beendigung des Steigens der Masse dem kernartigen Produkt zur Verdünnung weiter Pottaschelösung zusetzen und nun erst mit der zur Verseifung des unzersetzten Fettes der Fettsäuren nötigen Menge 30grädige Kalilauge unter weiterem Pottaschezusatz fertig sieden. **(M. Eichhorn, Seifens.-Ztg. 1901, 829.)**

Zur Carbonatverseifung bei Herstellung von Seifenpulvern rührt man Ölsäure in heiße Sodalösung ein und setzt dem heißen Brei noch etwas trockene Soda zu. Ein derartig bereitetes, etwa 33% Fettsäure enthaltendes Seifenpulver ist der besten Schmierseife gleichwertig. **(M. Eichhorn, Seifens.-Ztg. 1901, 829.)**

408. Das Krebitzverfahren.

Das Carbonatverseifungs- bzw. -fettspaltungsverfahren von **Krebitz** ist ein Glyceringewinnungsverfahren und beruht darauf, daß man die Fette mit einer äquivalenten Kalkmenge verseift, die Seife pulvert, das Glycerin auswäscht, die Kalkseife mit Sodalösung umsetzt und den erhaltenen Rückstand aus Natronseife und kohlensaurem Kalk auf Seife verarbeitet. Der Nachteil der Methode besteht in der großen Menge freiwerdender Kohlensäure, die starkes Schäumen des Kesselinhaltes bewirkt, und ferner auf dem Gehalt der freien Fettsäuren an unverseiftem Neutralfett, das natürlich durch die Soda nicht gespalten wird. Man fügt daher nach völliger Verseifung der Fettsäuren die zur Spaltung des Neutralfettes nötige berechnete Ätzlaugemenge hinzu.

Dieses sog. Krebitzverfahren hat seinen Vorläufer in dem schon 1876 in England patentierten Verfahren von **A. v. Newton.** Nach dieser Methode stellte man mit Hilfe von Ätzkalk zuerst eine Kalkseife her, laugte das Glycerin systematisch aus und setzte die erhaltene unlösliche Kalkseife mittels kochender 33grädiger Sodalösung in Natronseife um, die in Lösung ging, während unlöslicher Kalk sich abschied. **Krebitz** bewirkt die Umsetzung der Kalkseife im geschlossenen Gefäß zwischen 60 und 100° mit Ammoniumcarbonat und Chloriden oder Sulfaten der Alkalien. Es entsteht zunächst Ammoniakseife, die sich während des Entstehens mit den Alkalisalzen zu Alkaliseife und Salmiak bzw. Ammoniumsulfat umsetzt. Auf diese Weise gelingt es, bei sehr geringem Verlust an Ammoniak eine völlige Umsetzung zu erzielen, da sich das Ammoniumcarbonat aus dem gebildeten Ammoniumchlorid oder -sulfat mit dem Kalk regenerieren läßt. **(D. R. P. 155 108.)**

Der Vorteil des Verfahrens gegenüber der bekannten Umsetzung von Kalkseifen mit Soda beruht auf der Möglichkeit der Anwendung der billigeren Alkalichloride an Stelle der Carbonate

und weiter auf der Möglichkeit, das Ammoniumcarbonat mittels des gleichzeitig gebildeten Calciumcarbonates wiedergewinnen zu können. **(D. R. P. 189 685.)**

Grundbedingung ist für den günstigen Verlauf der Carbonatverseifung die Verwendung magnesiafreien Kalkes und ebenso die völlige Entfernung von Kalkseife und Calciumcarbonat in mit systematischer Glycerinauswaschung arbeitenden, möglichst vollkommenen Apparaten, da nur dann hoher Nutzeffekt erzielt und nicht mehr als 0,1% Fett verloren wird. **(P. Krebitz, Seifens.-Ztg. 1905, 893 ff.)**

Zur praktischen Ausführung des Krebitzverfahrens verrührt man Kalk, und zwar je nach der Verseifungszahl der Fette, 10—15% unter Vermeidung jedes größeren Überschusses mit der doppelten bis dreifachen Menge warmen Wassers, läßt das Fettgemisch zulaufen (auch billige, dunkle Fette sind verarbeitbar) stellt den Dampf auf, mischt und läßt die 90—100° warme Emulsion 5—10 Stunden zugedeckt ruhig stehen. Die erhaltene lockere trockene Kalkseife wird dann vermahlen, in einem hohen Zylinder langsam mit warmem Wasser versetzt, bis es einige Zentimeter über der Seife steht, worauf man nach einigen Stunden das 15—20proz. Glycerinwasser abläßt. Das schwächere Glycerinwasser wird als erster Aufguß für eine neue Portion Kalkseife verwendet. Die zurückbleibende Seife bringt man nun in eine wässerige Lösung von 24—28 kg Ammoniaksoda für je 100 kg Fett, kocht $^1/_2$—1 Stunde, salzt die Seife aus, zieht den Schlamm ab, wäscht ihn zweimal mit warmem Wasser und filtriert. Man erhält so eine kalkfreie, nicht nachdunkelnde Seife und auf das Fettgewicht bezogen 25% seifenfreien kohlensauren Kalk, der als Dünger verwendet wird. **(Seifenfabr. 1906, 525 u. 551; vgl. Seifenfabr. 1903, 814.)**

Das in **D. R. P. 290 749** beschriebene Verfahren zur Abscheidung von Fettstoffen aus wässerigen Emulsionen, die unlösliches Erdalkalicarbonat oder -sulfit in fester, fein verteilter Form enthalten, ist dadurch gekennzeichnet, daß das unlösliche Carbonat oder Sulfit in wasserlösliches Bicarbonat oder Bisulfit umgewandelt und nach mechanischer Trennung der Fettstoffe von der wässerigen Salzlösung aus der letzteren das saure Erdalkalisalz durch Überführung in das unlösliche, neutrale Salz (Carbonat bzw. Sulfit) wieder ausgefällt wird.

Über die Asche kalkhaltiger Fettseifen berichtet **E. Lantos** in **Chem.-Ztg. 1920, 35.**

409. Besondere Verseifungsverfahren. Ölfruchtseifen.

Die kalte Verseifung (siehe auch den folgenden Abschnitt) empfahl **C. Deite** für Cocosöl und seine Gemische mit anderen Fettstoffen bei Herstellung von Toiletteseifen. Bei diesem Verfahren entsteht keine Unterlauge und das Glycerin bleibt vollständig im Seifenkörper. Man geht zweckmäßig von völlig gespaltenen Fetten aus und arbeitet nach **C. Köchlin** in der Weise, daß man Öl und Lauge 2—3 Minuten, jedoch nicht länger verrührt, die Masse 4—5 Tage stehen läßt und sie dann wie üblich aufarbeitet. 10 Tl. Öl, 4 Tl. 30grädige Sodalösung und 2 Tl. Wasser geben eine überfettete Seife, während mit 6 Tl. Lauge und 1 Tl. Wasser alkalische Seife resultiert. Für die Verwendung dieser Seifen in der Textilindustrie arbeitet man mit 5 Tl. der Sodalösung bzw. mit der äquivalenten Menge Pottaschelauge, je nachdem ob die Herstellung einer neutralen festen oder einer Schmierseife beabsichtigt ist. **(Seifenfabr. 1881, 42 und Dingl. Journ. 242, 55.)**

Zur direkten Herstellung einer Seife aus Ölsäure erhitzte man diese nach einem in England patentiert gewesenen Verfahren von **Pitman, Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 686** unter kräftigem Rühren mit etwa 5% Harz und so viel fein pulverisierter calcinierter Soda, mindestens 8%, daß die Masse nach Aufhören der Kohlensäureentwicklung in der Kälte starr wurde und sich in Form bringen ließ. Vgl. **D. Gewerbeztg. 1867, Nr. 50.**

Nach **Stiepel, Seifenfabr. 1904, 225** kann man 100 kg geschmolzene Talgfettsäure unter starkem Rühren auch mit 82,5 kg 35grädiger Wasserglaslösung verseifen, in der man vorher 18,5 kg festes Ätznatron gelöst hat. Wenn der unter starker Selbsterwärmung vor sich gehende Prozeß beendet ist, wird die homogene, halbflüssige Seifenmasse zum Erstarren gebracht.

Zur direkten Herstellung von Seife aus Fetten und zur gleichzeitigen Gewinnung des Glycerins behandelt man 100 Tl. Fett nach **D. R. P. 40 101** mit 15 Tl. 30—40grädiger Alkalilauge und 10 Tl. Kochsalz, kocht 3 Stunden, versetzt mit 30 Tl. Wasser, trennt die Seife von der neutralen Glycerinlauge und arbeitet auf wie üblich.

In **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1867, 330** ist über ein Verfahren der Schnellseifenfabrikation referiert, dessen Prinzip darin besteht, daß man nicht das Fett selbst, sondern seine Emulsion mit gleichen Teilen Wasser der Einwirkung der verseifenden Agentien aussetzt. Man braucht zur Verseifung etwa die dem Fett gleiche Gewichtsmenge an 30grädiger Lauge.

Die Anwendung des Zentrifugalemulsors **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 486)** zur Erzielung fast augenblicklicher Verseifung der Fette ist in **D. R. P. 71 189** beschrieben.

Zur Herstellung harter Natron- oder Kaliseifen verseift man die Harze oder Fette nach **D. R. P. 51 496** bei mindestens 100° mit geschmolzenem Alkali, das man in dünnem Strahle unter kräftigem Rühren zusetzt, worauf bis zur Beendigung der Verseifung etwa (15 Minuten) weiter erwärmt wird.

Über Verseifung mit Schwefelalkalien statt mit gewöhnlichen Ätzalkalien, ein Verfahren, das bei einer Tagesproduktion von 20 000 kg Seife 500 cbm Schwefelwasserstoffgas ergeben würde, siehe **Dingl. Journ. 178, 450.**

Auf eigenartige Weise soll man nach **A. P. 839 726** die Verseifung dadurch unterstützen können, daß man durch die Mischung einen elektrischen Strom leitet.

Zur Beschleunigung der Fettverseifung setzt man dem Gemisch von z. B. 33% Fett und 7% Ätznatron 60% zweckmäßig vorher durch Waschen mit verdünnter Alkalilösung entbitterter Hefe zu. Die so in der halben Zeit vollzogene Verseifung führt zu Seifen von erhöhtem Reinigungsvermögen. **(D. R. P. 319 856.)**

Ein Verfahren zur Seifenerzeugung, bei der nur 5% vom Gewichte des Fettes an Alkalien erfordert werden, beschreibt **F. Jünemann in Polyt. Notizbl. 1866, 209.** Man erhitzt in einem Ölbadkessel 100 Tl. Fett, 5 Tl. Ätznatron und 10 Tl. vollkommen neutrale Seife, letztere aus demselben Fett gesotten, unter beständigem Rühren so lange, bis die Temperatur des zu verseifenden Fettes auf 200° gestiegen ist. Die Verseifung geht nun schnell vor sich und ist in einer Stunde vollendet. Je nachdem man nun Kern- oder gefüllte Seife erzeugen will, gibt man sodann, wenn die Temperatur im Kessel unter 100° gesunken ist, das der Seife fehlende Wasser dazu, läßt einige Minuten damit kochen und verfährt sodann auf gewöhnliche Weise.

Zur direkten Gewinnung von Seife aus Ölfrüchten kocht man die zerkleinerten Cocos- oder Palmnußkerne, Baumwollsamen u. dgl. mit 20grädiger Seifensiederlauge unter Ersatz des durch Verdampfen verloren gehenden Wassers, salzt aus und reinigt den von den Hülsen und Schalen der Samen und Kerne abgezogenen Seifenleim durch wiederholtes Auskochen mit Salzwasser oder konzentrierter Lauge. **(Ö. P. v. 10. Dez. 1883, Kl. 23.)**

Oder man verrührt die eiweißreichen gemahlenen Cocosnußkerne (Kopra) zur direkten Seifengewinnung mit Natronlauge in der Kälte bis deutlicher Geruch nach Ammoniak auftritt, erwärmt die Masse, deren Verseifung schon in der Kälte beginnt, bis das Ammoniak verschwunden ist, verdünnt, trennt die Cellulose ab und salzt den Seifenkern aus. Man erhält so nach Abschleudern der Seife in der Hitze ein sehr hartes, weißes Produkt. **(D. R. P. 21 585.)**

410. Waschwirkung der Seifen. Schaumkraftbestimmung.

Über die Waschwirkung von Seifenlösungen schreibt **Mees in Zeitschr. f. Öl- u. Fettind. 1922, 235 u. 250.**

Die Wirksamkeit der gewöhnlichen Seife beruht auf der Zersetzung des neutralen fettsauren Alkalis durch viel Wasser in saures fettsaures Alkali und freies Alkali. Letzteres wirkt fett- und schmutzlösend, während ersteres die Schmutzteilchen schaumig einhüllt und transportiert. Darauf beruht die Reinigung der Wäsche und es ist ohne weiteres ersichtlich, daß kalkhaltiges Wasser zur Wäsche ungeeignet ist, da es einen großen Teil der Seife unter Bildung unlöslicher fettsaurer Kalkverbindungen zersetzt. Wasserglaszusatz zur Seife hat wohl den Vorteil, den Kalk aus dem Wasser unter Bildung von kieselsaurem Kalk und freier Kieselsäure zu entfernen, doch erhält die Wäsche eben durch diese freie Kieselsäure eine unangenehme Härte und Sprödigkeit. Wasserglas allein kommt daher als Ersatzmittel für Seife zum Reinigen von Wäsche nicht in Betracht, wohl aber wenn es in angemessenen Mengen einer Seife zugesetzt wird. Über die Verwendung des Wasserglases in der Seifenfabrikation siehe vor allem die ausführliche Arbeit von **G. Schnitzer in Dingl. Journ. 203, 129 u. 247.** Vgl. **R. Robert, Seifens.-Ztg. 1912, 388.** Vgl. [448] u. **S. Bein, Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 2075.**

Je weniger weit die hydrolytische Zerlegung einer Seife in ihrer Lösung gediehen ist, um so besser reinigend wirkt sie, und demzufolge eignet sich für das Waschen in der Kälte am besten das fast unzersetzt lösliche ölsaure Natrium, während in der Hitze genügend konzentrierte Palmitat- und Stearatlösungen starke Wirkung besitzen, die in der Kälte und bei geringer Konzentration so stark hydrolysiert sind, daß ihre reinigende Kraft gering wird. Auch verdünnte Lösungen von Harzseifen zeigen besonders in der Hitze starke Zersetzungen und reinigen dann nicht nur schlecht, sondern führen sogar wegen der freigewordenen Harzsäure zu Störungen. Allgemein gilt, daß die Oberflächenspannung verdünnter Seifenlösungen größer ist als jene konzentrierter Seifenlaugen, daher letztere auch besser reinigend wirken. **(H. W. Hillyer, Seifens.-Ztg. 1903, 788 ff.)**

Nach Versuchen von **A. A. Schukoff** und **P. J. Schestakoff** nimmt die Waschkraft der Seifen in der Reihenfolge: Talgseifen, Seifen aus flüssigen Pflanzenölen und Olein, Cocos- und Palmkernseifen bis zu den Harzseifen ab. Weiter wird der beste Wascheffekt bei einer 0,2—0,4 proz. Seifenlösung (auf Reinseife berechnet) erzielt, bei einer niedrigeren wie auch bei einer höheren Konzentration sinkt er. **(Chem.-Ztg. 35, 1027.)**

Andere Erklärungen für die reinigende Wirkung der Seife, oft sehr eigentümlicher Art (**Jevons**, „Pedesis" siehe **Dingl. Journ. 1879, 93**), gaben außer **Berzelius** noch **Kolbe** und vor allem **Knapp**, der die Wirkung der Seife vor allem durch die große Benetzbarkeit der Seifenlösungen erklärte, so daß sie durch ihre Fähigkeit, in alle Gewebe und in die Zwischenräume zwischen Haut und Schmutzschicht eindringen zu können, eine Art mechanisch abstoßende Wirkung ausüben. Nach einer anderen Auffassung sind die Vorgänge bei der Reinigung mit Seife als Substitution zu betrachten insofern, als die Verwandtschaft der Seife zu den Schmutzteilchen größer ist als jene der letzteren zu den zu reinigenden Körpern.

Nach **S. U. Pickering** beruht die reinigende Wirkung der Seife hingegen auf ihrer Fähigkeit Öl zu emulgieren und die Ölteilchen an sich zu reißen, ferner auf dem niedrigen Wert der Oberflächenspannung zwischen Öl und Seifenlösung und schließlich auf der Vereinigung des Schmutzes mit der durch Hydrolyse gebildeten sauren Seife. Wichtig ist außerdem, daß Öle, sogar Paraffinöle, sich in Seife unter Bildung löslicher Verbindungen auflösen.

Den Mechanismus der Entfettung als Grundlage der Seifenwirkung kann man sich nach **A. Reychler** so vorstellen, daß die flüssigen oder doch wenigstens weichen Mizellarkerne der Seifen bestrebt sind die Fetteilchen, mit denen sie in warmer Lösung zusammenkommen, in sich aufzunehmen. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 277.**)

Über die Waschwirkung der Seife bzw. die wirtschaftlichen Nachteile der Verwendung harten, kalkhaltigen Gebrauchswassers, deren Beseitigung im Hinblick auf die Waschwirkung der Seifen und die so erzielbare Seifenersparnis siehe **Hegel, D. Parfüm.-Ztg. 2, 290** bzw. **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 102, 312** u. **321.** Vgl. **Kolloidzeitschr. 1909, 161.**

Zur Verhinderung des Ausflockens von Kalkseife in Waschbädern setzt man dem aus gewöhnlichem, hartem Wasser bestehenden Waschbade eine Leimlösung zu, die im Liter 0,2—1 g Leim enthält, und erhält so nach Zusatz der Seifenlösung ein Seifenbad, in dem die Seife gelöst bleibt. Auch beim Spülen der Ware mit frischem, hartem Wasser tritt keine Fällung von Kalkseife ein. Statt des Leimes kann man auch Eiweiß, Pflanzenleim oder Sulfitablauge verwenden, in der der Kalk durch Alkali ersetzt ist, nicht aber die bekannten Seifen, die im Meerwasser löslich sein sollen, wenn sie oxalsaures Kalium enthalten, da dieses den Kalk ausfällt. (**D. R. P. 294 028.**)

Nach **Stiepel** besteht zwischen Schaumkraft einer Seife und ihrem Waschvermögen ein Zusammenhang, so daß die Schaumzahlen dazu dienen können, den Waschwert der Seife zu beurteilen. Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den Schaumzahlen von Saponinlösungen, die zwar mit der Konzentration steigen, doch mit einem Zusatz von Seife zur Saponinlösung sinken, ebenso wie wahrscheinlich, ebenfalls als Folge verschiedener Oberflächenspannungen, auch die Schaumzahl von Seifenlösungen sinkt, denen man Saponin zusetzt. Seifen für kaltes, weiches Wasser sollen daher keinen Saponinzusatz erhalten, während wegen der Unbeeinflußbarkeit des Schaumvermögens von Saponinlösungen durch hartes Wasser, Seifen für harte Wässer und seifenfreien Waschmitteln Saponin zugesetzt werden soll. Auch Ricinusölsäure oder saures Türkischrotöl erhöhen die Schaumkraft von Seifen, und man kann auf Grund dieser Tatsache Toilettekernseifen aus Fettansätzen ohne Cocosöl mit den genannten Präparaten höhere Schaumkraft verleihen und ihre Geschmeidigkeit erhöhen. Gute Waschpulver (Thompsons Schwanenseifenpulver oder Salmiakterpentinseifenpulver) reagieren, was Schaumfähigkeit anbetrifft, in höherem Maße noch, wenn auch in anderem Sinne, mit hartem Wasser, denn während dieses die Schaumkraft der Seifen herabdrückt, steigert es, in kleinen Mengen zugesetzt, jene der guten Seifenpulver, da die Kalk- und Magnesiasalze des harten Wassers einen Teil der Soda unschädlich machen. Schmierseifen schließlich zeigen den besten Schaumeffekt bei einer Konzentration von 0,3—0,5% und Anwendung von weichem Wasser. **M. Steffan,** der die Schaumzahlen für die verschiedensten Seifenpräparate nach besonderer Methode feststellte, fand auch, daß, am Maße dieser neuen Methode gemessen, die berühmte englische Sunlightseife die deutschen Sparkernseifen keinesfalls übertrifft, wohl aber teuerer ist. (**Seifens.-Ztg. 42, 1, 23, 68, 115** u. **137.**)

Über Versuche zur Bestimmung des Gebrauchswertes von Seifen und Waschmittel berichtet **E. Luksch** in **Seifens.-Ztg. 40, 413** u. **444.**

Das Schäumen einer Seifenlösung läßt sich nach **Techn. Rundsch. 1913, 641** auf einfache Weise verhindern, wenn man ihr etwas denaturierten Spiritus zusetzt.

411. Seifenlösungen klären, bleichen, desodorieren.

Kleinere Mengen zu klärender Seifenlösungen kann man entweder durch gehärtetes Filtrierpapier filtrieren, wobei man zu starke Lösungen zunächst entsprechend verdünnen muß, oder man setzt vor der Filtration, besonders wenn die Trübungen durch ausgeschiedene Kalkseifen oder durch Eiweißstoffe hervorgerufen wurden, Kaolin oder Fullererde zu, die man mit Wasser angerührt in der Seifenlösung kräftig verrührt. Wenn die Trübung jedoch von unverseiftem Fett hervorgerufen wird, muß man nach **Techn. Rundsch. 1912, 158** noch einige Zeit erhitzen, um das Fett zu verseifen oder man entfernt es durch Ausschütteln mit Äther oder Petroläther.

Das Dunklerwerden und Austrocknen der Seifen, die trocknende Öle (Cotton-, Lein-, Sojabohnen-, Sonnenblumen-, Sesam- und Arachisöl) enthalten, steht in innigem Zusammenhang mit der Pressungsart der betreffenden Öle, da z. B. französisches Arachisöl, auch in 35% dem Ansatz zugesetzt, kein Nachdunkeln verursachte, weil es kaltgepreßtes Produkt war, während warm gepreßtes Erdnußöl zu stark dunklen Seifen führte. Es scheint demnach, als würden die Verunreinigungen der warm gepreßten Öle ebenso wie alte und verlegene Fettsäuren die Neigung zum Nachdunkeln der Seifen bedingen. (**Seifenfabr. 32, 998** u. **1055.**)

Als Bleichmittel für harte Seifen verwendet man Blankit, Palidol, Hydrosulfit, zum Bleichen von Schmierseife dienen ausschließlich Kaliumhypochloritlösungen, deren Bereitung in **Seifens.-Ztg. 1922, 538** beschrieben ist.

Über das Bleichen von Seifenlösungen mit Ozonin und die Herstellung dieses Bleichmittels siehe **D. R. P. 52 205.**

Als Bleichmittel für fertige Seifen oder Fettsäuren, die auf helle Seifen verarbeitet werden sollen, eignen sich nach **D. R. P. 200 684** die Persalze, z. B. das unter dem Handelsnamen Palidol bekannte Produkt. Man versiedet z. B. 200 kg Palmöl mit 120 kg 40grädiger Natronlauge und Wasser zu einem dünnen Brei, versetzt hierauf mit einer Lösung von 2 kg Natriumpersulfat in 15 l Wasser und kocht so lange, bis die rote Farbe in eine weißgelbe übergegangen ist,

dann wird der Kern wie gewöhnlich ausgesalzen. Das Bleichen mit Palidol hat nach **Seifens.-Ztg. 1912, 521** neben vielen Vorteilen den Nachteil, daß die so gebleichten Seifen am Lager mit der Zeit bisweilen nachdunkeln.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 879** erfordert die Bleichung des Seifenleimes aus 100 kg Fettansatz, $^1/_2$—1 kg Perborat. Die durchgearbeitete Masse läßt man 12 Stunden stehen. Die Bleichkosten sind bei gleichem Effekt etwas höher als bei Verwendung von Palidol oder Blankit.

Vor dem Palidol hat Blankit den Vorzug der größeren Billigkeit, der schnelleren Bleichwirkung und ferner auch den Vorteil, daß dieses Bleichmittel nachträglich kein Alkali absorbiert, so daß eine einmal richtig abgerichtete Seife im Alkaligehalt nicht verändert wird. **(Seifens.-Ztg. 1908, 1358.)** Man setzt das Blankitpulver dem Seifenleim am besten vor dem Aussalzen bzw. Trennen mit Salzwasser unter gutem Rühren in kleinen Partien in fester Form oder in einer Lösung von 1 kg Blankit in 10 kg kaltem Wasser zu. Auf 1000 kg Fettansatz rechnet man 2—3 kg Bleichpulver.

Einen Seifenleim z. B. aus 30% dunklem Benzinknochenfett, 40% brauner Tranfettsäure und 30% Palmkernöl bleicht man durch langsame Zugabe von 0,3% Blankit (Natriumsalz der unterschwefligen Säure) während des Siedens, und ähnlich arbeitet man mit Decrolin, das im Gegensatz zu Blankit nur bei höherer Temperatur angewendet werden kann; es eignet sich als Bleichmittel für Schmierseifen weniger gut. Wenig befriedigend waren die Ergebnisse mit der sog. „Bleichlauge S", die aus einer ammoniakalischen Lösung von Hydrosulfit besteht, da diese Lösung wegen der großen Sauerstoffempfindlichkeit des gelösten Hydrosulfits nur kurze Zait haltbar ist. Übrigens sind die Urteile über die Wirkung dieser Bleichmittel sehr verschieden, da die Anwesenheit anderer die Bleichung störender Stoffe, z. B. von Eisen, die Wirkung der Chemikalien herabsetzt. **(Seifenfabr. 1907, 1053, 654** und **Seifens.-Ztg. 1907, 603** u. **722.)** Vgl. **Seifenfabr. 32, 1027** u. ferner **[370].**

Zur Entfernung des Harzfarbstoffes aus Harzseifen behandelt man diese mit so konzentrierter Kochsalzlösung, daß sie sich mit den von ihr aufgenommenen Verunreinigungen über der Harzseife ausscheidet. **(D. R. P. 167 240.)**

Über die Herstellung möglichst heller Seifen aus billigen Materialien, hellgelber Kernseife, heller, transparenter Schmierseife usw. siehe **Berge, Seifens.-Ztg. 40, 257.)**

Über die Gewinnung hellfarbiger Seifen aus rohen Baumwollsamenöl oder aus seinen Reinigungsrückständen siehe **D. R. P. 29 447.**

Schmierseifen werden nach **Seifens.-Ztg. 1911, 771** außer mit den Spezialpräparaten Palidol, Blankit und Dekrolin auch mit Eau de Javelle gebleicht. (1 Tl. Chlorkalk und 4 Tl. Wasser werden klumpenfrei verrührt, worauf man eine Lösung von 1 Tl. calcinierter Pottasche in 4 Tl. Wasser zusetzt.) Zum Bleichen kommt auf 100 kg Fettansatz etwa $^1/_2$ kg Chlorkalk. Fettsäuren kann man in der Kälte auch mit einer wässerigen Lösung von $^1/_2$—2% Kaliumbichromat und 1—4% Schwefelsäure bleichen.

Über ein Verfahren zur Herstellung heller geruchloser Seifen aus unreinen oder übelriechenden Fetten und Ölen selbst bei Gegenwart eines großen Prozentsatzes Harz durch Waschen der fertigen Seife mit einer 3—20proz. Seifenlösung siehe **E. P. 3978/1903.** Vgl. **Dreymann, Seifenfabr. 1903, 112.**

Zur Geruchsverbesserung der Seifen behandelt man sie in wasserhaltigem flüssigen Zustande unter Druck bei etwa 200° mehrere Stunden, jedenfalls so lange mit strömendem Dampf, bis die abziehenden Dämpfe geruchfrei sind. **(D. R. P. 305 702.)**

412. Seifen färben.

Über Farben für die Seifenfabrikation siehe den Aufsatz in **Farbe und Lack 1912, 104.** Es gibt nicht viele Farben, die genügend seifenfest sind, so daß sie das Einrühren in die heiße Seifenmasse vertragen, und man kann daher eine Farbstoffreihe, wie sie in folgendem aufgestellt ist, höchstens noch durch basische Teerfarbstoffe, wie sie weiter unten genannt sind, ersetzen. Man färbt nämlich für Grün: mit Chlorophyll, Chromoxyd und Ultramarinmischungen, Gelb: mit Curcuma, Schwefelcadmium und Ocker, Blau: mit Ultramarin, Rot: mit Alkannin, echtem Zinnober, Oxydrot und Cochenillelack, Braun: mit Mischungen oder mit Zuckercouleur oder Umbra und Violett mit Mischungen von Rot und Blau.

Das früher fast ausschließlich zum Gelbfärben der Seifenmasse verwendete Cadmiumgelb (siehe **Dingl. Journ. 209, 315** und **D. Ind.-Ztg. 1871, 156)** wird auch heute noch neben Cadmiumorange, Zinnober, Ultramarin, Umbra und anderen Erdfarben viel gebraucht. Man reibt den Mineralfarbstoff mit etwas Öl an und setzt das Gemenge der Seifenmasse unter ständigem Umrühren zu.

Ein Verfahren der Seifenfärbung (Smechochromasie) beruhte auf der Löslichkeit von Metallseifen in warmen Fetten. Man erhält die Seifen durch Fällung einer möglichst neutralen Metallsalzlösung von farbigen Metalloxyden mit einer wässerigen Lösung einer Natrontalgseife als mattfarbige Niederschläge, die gewaschen, getrocknet und geschmolzen, durch Wasser unangreifbare Seifenfarben darstellen. Auch die mit solchen Seifenfarben gefärbten Papiere und Stoffe sind wasserdicht. Die Eisenseife ist orangebraun, die Chromseife grün, die Kupferseife malachitgrün, die Nickelseife smaragdgrün, die Kobaltseife lila, die Uranseife gelb, die Manganseife rosa. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1865, 898.)**

Als Teerfarbstoffe kommen z. B. die folgenden Produkte in Betracht: Seifengelb extra grünlich, Fein Seifengelb TA, Seifengelb Ia, Fluoresceingelb, Hell Orange, Fein Orange A, Brillant Orange B, Bläulich Rosa N, Fein Rosa B, DS, Brillant Rosa, Kardinalrot A, R, Seifenrot BL, Seifenbraun M, S, Neues Seifenbraun, Modebraun, Dunkelbraun, Fliederviolett, Lichtblau Ia, Feinblau B, Brillant Seifenblau, Brillant Blau extra, Pflaumenblau, Dunkelblau, Echtes Lichtgrün, Fein Seifengrün. Es empfiehlt sich jedoch, die mit Teerfarbstoffen gefärbten Seifen als solche zu deklarieren, da die aus den letzteren hergestellten Seifenpulver häufig direkt auf die Wäsche gestreut werden, wodurch diese Farbflecke erhält. **(W. Vaubel, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1913, 334.)**

Zum Färben verfährt man in folgender Weise: Der Farbstoff wird in möglichst wenig Wasser (10—50fache Menge), nötigenfalls unter Zusatz von Spiritus und evtl. auch etwas Natronlauge heiß gelöst und gut filtriert der Seife zugesetzt.

Bei kalter Verseifung (Cocosseifen) kann die Farblösung schon während des Verseifens zugegeben werden, bei heißer Verseifung (Kernseifen, Schmierseifen usw.) aber erst nach beendeter Verseifung. Am vorteilhaftesten färbt man die fertige Seife in der Mischungsmaschine, indem man die geschabte Seife so lange mit der Farblösung durchmahlt, bis die Seife gleichmäßig gefärbt ist. — Vgl. **[425]**.

Manche der vorstehend genannten Farbstoffe ändern sich zwar beim Zusatz zur warmen Seifenmasse; jedoch kehrt ihre richtige Färbung beim Erkalten wieder.

In **Farbenztg. 1912, 1827** werden die in der Seifen- und Riechstoffabrikation verwendeten Farbstoffe verschiedener Firmen und die Art des Eintragens der Farbstoffe in die heiße Seifenmasse oder die Verarbeitung mit den trockenen Seifenspänen beschrieben. Man verwendet beispielsweise für Gelb: Säuregelb und Echtgelb, für Braun: Vesuvin und Echtbraun, für Rot: Rhodamin, für Grün: Malachit- und Brillantgrün, für Blau: Patent- und Ketonblau, für Violett: Säure- und Transparentviolett usw.

Eine farblose Seifenlösung erhält nach **Seifens.-Ztg. 1911, 424** einen goldbraunen Ton durch eine Auflösung von Zuckercouleur in heißem Wasser oder durch Anwendung von wasserlöslichen Teerfarben, z. B. Brillantbraun. Siehe auch Teerseifen.

Über Erzeugung der tieforangegelben Färbung der Oranienburger Kernseife aus möglichst ungefärbten Fetten durch langes Sieden des Ansatzes, dem man das Palmöl zugleich mit den anderen schwer verseifbaren Fetten zugesetzt hat, siehe **E. Heß, Seifens.-Ztg. 39, 1037.**

Zur sog. Bleichung von fetten Ölen und Seifen, die darin besteht, daß man die gelblichen Massen zur Vortäuschung einer weißen Farbe mit geringen Mengen blauer oder blaugrüner Farbe versetzt, wird eine verdünnte Lösung Chlorophyll verwendet. Die Farbkraft des Chlorophylls leidet bei längerem Lagern, auch ist es nach Möglichkeit an kühlem Ort aufzubewahren. **(Seifenfabr. 32, 825.)**

Zur Beseitigung der gelblichen Färbung mancher Cocosseifen mischt man ihnen tropfenweise schwache Methylviolettlösung zu. **(R. Blochmann, Seifens.-Ztg. 1902, 182.)**

413. Seifenriechstoffe und deren Fixierung.

Anweisungen und Vorschriften für die Darstellung verschiedener Seifen mit künstlichen Riechstoffen bringt **R. Marschalk** in **D. Parfüm.-Ztg. 1, 93, 137 u. 203.** — S. a. den Abschnitt „Riechstoffe“ **[482]**.

Beim Parfümieren der Seifen, insbesondere der pilierten, kalt oder halbwarm hergestellten Toiletteseifen, ist die Art der Herstellung und die Möglichkeit der Veränderung des Riechstoffes während des Lagerns der Seife in Rücksicht zu ziehen. Auf **S. 446** seines Buches veröffentlicht **H. Mann** [in Tabellenform] die Ergebnisse einer umfangreichen Versuchsreihe über die Einwirkung der Seifenmasse auf die in ihr enthaltenen Riechstoffe, ätherischen Öle und Farben während sechsmonatlicher Lagerung. Zumeist leidet die Färbung der Seifen, doch läßt sich dieser Übelstand beheben, wenn man gewisse Riechstoffe nicht allein, sondern gemengt mit anderen verwendet. Von den künstlichen Riechstoffen sind nur Terpineol und Ergamil völlig widerstandsfähig gegen Alkali, und diese beiden Präparate gelangen daher neben dem künstlichen Bittermandelöl fast ausschließlich zur Anwendung. So sind z. B. Lanolin- und Lilienmilchseifen nur mit Terpineol parfümiert.

Für billige Toiletteseifen kommen u. a. folgende ätherische Öle und künstliche Riechstoffe in Betracht: Benzylacetat, künstliches Bittermandelöl chlorfrei, Cassiaöl, Cedernholzöl, Citronellaöl, Fenchelöl, Fichtennadelöl, sibirisches Kümmelöl, Lavendelöl span. (Spiköl), Macisöl, Nelkenöl, Niobeöl, Pfefferminzöl jap., Safrol, Rosmarinöl, Thymianöl, Wintergrünöl künstl., Terpineol, Trefol, Weinbeeröl. Es ist darauf zu achten, daß die Mischung dieser Riechstoffe richtig gewählt wird, da sie sich teilweise nicht in jeder Seife halten. Benzylacetat muß wegen seiner Leichtflüchtigkeit an eine andere Komponente, beispielsweise Nelkenöl, gebunden werden. Es gibt mit Lavendelöl feinen Lavendelgeruch, wenn man gleichzeitig künstlichen Moschus oder Harzinfusion in nicht zu geringen Mengen zusetzt. Von dem Riechstoff Yara-Yara genügen 10 g in einem Parfüm auf 100 kg Seife gerechnet. Künstlicher Moschus wird nicht nur zum Parfümieren, sondern auch als Parfümgrundlage herangezogen, d. h. man verwendet ihn z. B. in Verbindung mit Cassiaöl, Nelkenöl und Cedernholzöl. Rosenduft wird durch Ergamil unter Zusatz von Terpineol, künstlichem Bergamottöl usw. erzeugt. Für bessere Seifensorten verwendet man als

Parfüms: Lavendelöl, Sandelholzöl, Bromstyrol, Cumarin, Heliotropin usw. Zur Fixierung mit wohlriechenden Harzen wird flüssiger Styrax empfohlen. **(Seifenfabr. 32, 571 u. 34, 1274.)**

Nach **H. Maçon. Seifens.-Ztg. 1912, 612** kann man Vanillin zur Parfümierung von Seifen und Pomaden nur dann verwenden, wenn die Produkte in lichtundurchlässigen Gefäßen aufbewahrt werden, da sie sich sonst wegen der leichten Zersetzlichkeit des Vanillins verfärben und schließlich ganz rotbraun werden; aus demselben Grunde kann man mit diesem Riechstoff auch nur dunkelbraun gefärbte Seifen parfümieren.

Die Fruchtäther finden in der Seifenindustrie als Riechstoffe nur beschränkte Verwendung, da sie besonders an der Oberfläche leicht verdunsten und sich beim Lagern, was Geruch betrifft, ungünstig verändern. Auch Fixiermittel haben wenig Erfolg, so daß man ihr Anwendungsgebiet auf die Erzeugung von Haarwaschwässern beschränkt. Am längsten haltbar in Seifen sind Valeriansäureester.

Als kaum riechende Riechstoff-Fixiermittel eignen sich die bedeutendes Lösungsvermögen besitzenden Glykolsäureester, deren alkoholisches Wasserstoffatom durch eine aliphatische oder aromatische Acidyl-, Alkyl-, Aryl- oder Alkyl-Arylgruppe ersetzt ist. **(D. R. P. 221 854.)**

Die als Lösungs- und Fixierungsmittel für Geruch und Geschmackstoffe sehr verwendbaren Acetylsalicylsäurealkylester zeichnen sich durch schwachen milden Geruch, kaum merklichen Geschmack, starkes Lösungsvermögen für zahlreiche Geruchs- und Geschmacksstoffe, sehr bedeutende Leichtlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln und wässerigen Alkoholen und schließlich durch ihre Fähigkeit aus, Riech- und Aromastoffe am raschen Verdunsten zu verhindern. **(D. R. P. 288 952.)**

Nach **Seifens.-Ztg. 1912, 979** hat sich das Ergamil als vorzügliches Fixierungsmittel für Parfümkompositionen, zu Toilettenseifen, insbesondere für Talgolseifen, bei denen der Eigengeruch des Talgols gedeckt werden soll, erwiesen. Einige Parfümzusammensetzungen mit Ergamil sind im folgenden Kapitel wiedergegeben.

Nach **Seifenfabr. 1918, 961** parfümiert man Seifen zweckmäßig mit dem hyazinthenartig riechenden, völlig seifenechten Bromstyrol, das durch Bromierung der Zimtsäure oder des Styrols erhalten wird.

Unter dem Namen Bolivia kam früher ein für Seifenparfümeriezwecke verwendetes Produkt in den Handel, das durch zweitägiges Stehenlassen eines Gemisches von Perubalsam und Sesamöl nach Entfernung des abgeschiedenen schwarzen Harzes als klare helle goldgelbe Lösung erhalten wurde. **(D. R. P. 36 290.)**

Auch das gegen Alkalien völlig beständige Diphenylmethan, ferner der Phenyläther, $(C_6H_5)_2O$, der einen starken, etwa zehnmal intensiveren Geruch als Geraniumöl besitzt, eignen sich wegen ihrer Beständigkeit gegen Alkalien als Riechstoff für die Seifenindustrie. Ebenso findet auch der aus Benzylchlorid und der Natriumverbindung des Isoamylalkohols leicht darstellbare süß gardeniaartig riechende Benzylisoamyläther für diesen Zweck Verwendung. **(Parfum. mod. 4, 103.)**

Zum Glätten und gleichzeitigen Parfümieren von Toiletteseifen behandelt man sie mit einem mit Riechstoff beladenen Dampfstrom. Reibt man dann die so veränderte Oberfläche der Seifen mit einem feuchten Leinentuch gleichmäßig ab, so werden alle Poren der Seife verschlossen, und es erscheint nach dem Trocknen ein glänzender Überzug, der selbst unter der Formpresse beständig bleibt. **(Dingl. Journ. 171, 430.)**

414. Moschus- und andere Riechseifen.

Der künstliche Moschus, der an Stelle des echten Naturproduktes für alle Seifen ausschließlich in Betracht kommt, wird besonders in Lösung von Perubalsamöl oder Benzylbenzoat für die Erzeugung von Phantasiegerüchen verwendet. Über die Herstellung der wichtigsten künstlichen Moschussorten berichtet **W. Dahse** in **Seifens.-Ztg. 1917, 992 u. 1011.**

Als Ersatz des echten Moschus kommt der das krystallinische künstliche Präparat an Güte noch übertreffende flüssige Tonkinmoschus in den Handel, von dem zur Herstellung einer Moschustinktur 80 g auf 1000 g 95proz. Alkohols genügen. Er löst sich außer in Alkohol auch in den verschiedenen Fixiermitteln (Eufixin, Solutin, Benzylbenzoat) und in ätnerischen Ölen und Blütenölen, für die er selbst ein ausgezeichnetes Fixiermittel bildet. **(H. Antony, Seifens.-Ztg. 38, 1209.)**

Über die Verwendung des künstlichen Moschus in der Seifenfabrikation siehe **H. Cutony, Seifens.-Ztg. 1912, 1089.**

Zum Parfümieren von Seife verwendet man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 664** auch ein Moschusseifenparfüm, das sich aus 300 g Moschustinktur, 140 g Cedernholzöl, 140 g Sassafras-, 70 g Lavendel-, 80 g Bergamotte-, 40 g Zimt- und 30 g Nelkenöl zusammensetzt.

Über Ambrette-Moschus siehe **Seifens.-Ztg. 1918, 1440.**

In **Seifens.-Ztg. 1912, 897** findet sich eine Anzahl Vorschriften zur Herstellung von parfümierten Seifen mit dem krystallisierten Geraniumöl, das neuerdings als Ersatz des natürlichen Geraniumöles in den Handel kommt, als Grundlage. Auf die Vorschriften zur Gewinnung einer Gartennelken-. Geranium-, Trefleseife usw. kann hier nur verwiesen werden. Es ist hervorzuheben, daß man mit Geraniumöl allein Seifen nicht parfümieren kann, da dieses Öl, für sich verwendet, nach **H. Maçon, Seifens.-Ztg. 1912, 499** u. **522** leicht ranzig wird und eines geeigneten

Fixierungsmittels bedarf (z. B. Terpineol oder etwas Nelkenöl), besonders wenn es sich um natürliche Geraniumöle (Bourbon) handelt.

Als Fixierungsmittel bei Toiletteseifen dient ferner das Resinarome Oliban. Rezept für Savon Prince: 50 kg Grundseife, fein, weiß, 300 g Geraniumöl, synthet., 200 g Resinarome Oliban, 120 g Patschuliöl, 40 g Cassiaöl, 25 g Vetiveröl, 45 g Eugenol, 70 g Moschus künstl. Die Seife ist graugrün gefärbt. (**A. Antony, Seifens.-Ztg. 1911, 924.**)

Die sog. Erdbeerseife wird nach **Seifens.-Ztg. 1912, 720** gewonnen durch Parfümieren von 100 kg Grundseife mit einem Gemenge von 50 g Benzylacetat, 100 g Terpineol, 240 g Erdbeeräther und 130 g Palmarosaöl-Ersatz von Schimmel & Co.

Nach **Seifens.-Ztg. 1912, 168** wird für weiße Fliederseife eine Parfümkomposition gewählt, die Terpineol, Geraniumöl, Heliotropin, Benzylacetat, eine Spur Nelkenöl und etwas Hyacinthin enthält.

Für Cappusseife nimmt man als Parfümkomposition nach **Seifens.-Ztg. 1912, 248** ein Gemenge von je 100 g Lavendel-, Nelken- und Linaloeöl, 30 g Petitgrainöl, 5 g künstlichen Moschus und 80 g Benzoe-Infusion.

Zur Herstellung schwerer Toilettenseifenparfüms unter Zusatz von Ergamil eignen sich folgende Zusammenstellungen: Orchideenblüten: 1000 g Geraniumöl künstl., 620 g Patschuliöl, 100 g Cassiaöl, 200 g Moschus künstl., 100 g Vetiveröl, 200 g Terpineol, 400 g Ergamil. Hiervon kommen auf 100 kg Seife 600—850 g Parfüm. Bouquet Elektra: 750 g Ergamil, 1000 g Trefol, 140 g Heliotropin, 120 g Nelkenöl, 100 g Moschus künstl., 1000 g Terpineol, 530 g Benzylacetat, 160 g Linalolöl. Auf 100 kg Grundseife kommen 800—1000 g Parfüm. Hyazinthe: 500 g Terpineol, 500 g Benzylacetat, 200 g Hyazinthin Ia, 50 g Xylol-Moschus $100^1/_{01}$, gelöst in 250 g Benzylbenzoat, 100 g Ergamil. Flieder: 1000 g Terpineol, 50 g Zimtsäuremethylester, 100 g Hyazinthin Ia, 50 g Xylol-Moschus, gelöst in 250 g Benzylbenzoat, 100 g Ergamil. Kleeblüter 600 g Trefol (Salicylsäureamylester), 500 g Benzylacetat, 100 g Ergamil, 50 g Xylol-Moschus, gelöst in 250 g Benzylbenzoat, 250 g Cedernholzöl, 250 g Geraniol techn. (**Seifenfabr. 32, 951** und **Seifens.-Ztg. 1912, 979.**)

Als Ersatz für Petitgrainöl in Seifenparfümkompositionen sind folgende Zusammensetzungen geeignet: 500 g Geraniumöl Bourbon, 400 g Neroliöl künstl., 200 g Terpineol, 500 g Macisöl, 500 g Linalylacetat oder 500 g Linalylacetat, 400 g Geranylformiat, 100 g Geraniol, 100 g Salbeiöl, 60 g Portugalöl, 1840 g Terpineol oder 500 g Linalylacetat, 500 g Geranylacetat, 50 g Salbeiöl, 50 g Portugalöl, 50 g Citronenöl, 1850 g Terpineol. (**Seifenfabr. 1908, 225.**)

Parfüm für Veilchenseifen: 75 g Mirion, 50 g Réunol, 5 g Hyazinthe, 3 g Vanillin, 30 g Canangaöl (bei pilierter und Cocosseife kann noch 1—2 kg Veilchenwurzelpulver zugesetzt werden), 5 g Floranal, 4 g Ambrettol, gelöst in 20 g Benzylbenzoat, 10 g Cinnamein, 100 g Terpineol, 50 g Benzoetinktur, 50 g Storaxtinktur. (**Schömberger, Seifenfabr. 34, 915.**)

Hyazinthenseife: 100 kg Grundseife, weiß, 16 g Wachsöl, 160 g Bergamotteöl künstl., 60 g Bromstyrol, 40 g Heliotropin, 50 g Canangaöl. (**H. Antony, Seifens.-Ztg. 41, 1092.**)

Die Phantasienamen sind Handelsbezeichnungen verschiedener Firmen und als solche jedem Fachmann bekannt.

Spezieller Teil. — Kernseifen.

415. Literatur, Einteilung der harten Seifen. Grundvorschrift für Kernseife.

Merklen, F., Die Kernseifen, ihre Zusammenstellung und Fabrikation vom Standpunkte der physikalischen Chemie. Übersetzt von F. Goldschmidt. Halle 1907.

Über die Zusammensetzung der in der Kernseifenfabrikation am häufigsten gebrauchten Materialien und über den Einfluß der Fettkomposition auf die praktische Nutzwirkung der Seife siehe die Angaben von **O. Sachs** in **Seifens.-Ztg. 1907, 893.**

Eine ausführliche Beschreibung der Herstellung von Kernseife nach **F. Eichbaum** findet sich in **Seifenfabr. 1885, 13.**

Über Verbesserungen in der Seifenfabrikation siehe **Seifens.-Ztg. 1921, 1004.**

Die Herstellung fester Kalikernseifen aus Neutralfetten bespricht **Legradi** in **Seifens.-Ztg. 1922, 507.**

Ein Verfahren zur Herstellung eines kernseifenartigen Produktes auf halbwarmem Wege ist in **Seifens.-Ztg. 47, 51** beschrieben.

Über die Verwendung der Kernseife als Waschmittel schreibt **Kühl** in **Seifens.-Ztg. 1922, 221.**

Über Herstellung von Grundseifen für pilierte Fettseifen siehe **Seifens.-Ztg. 1922, 379, 399.**

Die Seifen werden nach ihrer Konsistenz in Natronseifen oder harte (auch Riegelseifen) und in Kaliseifen oder Schmierseifen eingeteilt. Die durch Verseifung mit Natronlauge aus harten oder halbharten Fetten gewonnenen harten Seifen besitzen selbst bei erheblichem Wassergehalt große Härte, dagegen sind die Kaliseifen auch bei geringem Wassergehalt stets weich, bleiben ihrem Namen entsprechend Schmierseifen. Gelöste Kaliseifen werden durch Aussalzen mit Kochsalz in harte Natronseifen übergeführt. Die Härte der Natronseifen ist um so größer, je konzentrierter, also wasserärmer die fettsauren Salze verwendet werden. Doch können auch

weichere Seifen oder verdünnte Seifenlösungen durch Füllung gehärtet werden, wobei man den physikalischen Zustand der Gallerte verändert, der überhaupt einzig und allein für die Härte der Seifen maßgebend ist. **(J. Leimdörfer, Seifens.-Ztg. 40, 284 u. 310.)**

Es sind drei besondere Arten der harten Seifen zu unterscheiden: Kernseifen, Halbkernseifen und Leimseifen.

Kernseifen werden in der Weise dargestellt, daß man die Fette, z. B. ein Gemisch von Talg und Baumöl mit Natronlauge verseift, dann den gebildeten Seifenleim durch Zusatz von Salzlösung auskernt, d. h. von der Unterlauge, die auch das entstandene Glycerin enthält, abscheidet. Die Seife schwimmt beim Erkalten in festem Zustande auf der Oberfläche der Unterlauge. Gute Kernseife enthält etwa 24% Wasser.

Die Halbkernseifen, auch nach dem ersten Ort ihrer Herstellung Eschweger Seifen benannt, sind hart und trocken, aber viel wasserhaltiger wie die Kernseifen; sie sind marmoriert, d. h. von gefärbten Adern durchzogen. Die Halbkernseifen werden beispielsweise durch Mischen eines in der beschriebenen Weise erhaltenen Kernes mit einer durch Verseifen von Cocosöl mittels Kali- oder Natronlauge bereiteten Cocosseife dargestellt. Gute derartige Seifen enthalten etwa 46% Wasser.

Die Leimseifen. Bei diesen findet kein Aussalzen statt, man läßt vielmehr den Seifenleim einfach erstarren. Die Seifen enthalten deshalb einen großen Teil des Glycerins und der Unterlauge eingeschlossen.

Über Herstellung von harten Kern-, Halbkern- und Leimseifen aus gewöhnlichen und geblasenen Fetten siehe **Ö. P. Anm. 5830/11.**

Eine sehr genaue Vorschrift zur Herstellung guter Kernseife gibt das Arzneibuch für das Deutsche Reich. Sie entspricht den im Großen üblichen Arbeitsbedingungen, abgesehen von der Verwendung des Weingeistes, der zur Beförderung der Verseifung beigefügt wird und zum größten Teil während des Sudes verflüchtigt wird. Die Vorschrift lautet: 120 Tl. Natronlauge (spez. Gewicht 1,168—1,172, 15% NaOH enthaltend) werden im Dampfbade erhitzt, dann wird nach und nach ein geschmolzenes Gemenge von 50 Tl. Schweineschmalz und 50 Tl. Olivenöl zugesetzt und die Mischung unter Umrühren $^1/_4$ Stunde erhitzt. Darauf fügt man 12 Tl. Weingeist und, sowie die Masse gleichförmig geworden ist, nach und nach 200 Tl. Wasser zu. Man erhitzt nun, nötigenfalls unter Zusatz kleiner Mengen Natronlauge weiter, bis sich ein durchsichtiger, in heißem Wasser ohne Abscheidung von Fett löslicher Seifenleim gebildet hat. Ist der Seifenleim trübe, so kann dies auf mehrere Ursachen zurückzuführen sein: 1. Mangel an Wasser. 2. Gegenwart von noch unverseiftem Fett. 3. Gegenwart eines Überschusses an Alkali. Im ersten wie im letzten Falle tritt auf Zusatz einer genügenden Menge destillierten Wassers Klärung ein, im zweiten Falle entsteht mit heißem, destilliertem Wasser eine trübe Mischung und dann muß unter Zusatz von dünner Natronlauge weiter erhitzt werden. Hat der Seifenleim den vorgeschriebenen Zustand erreicht, so setzt man die filtrierte Lösung von 25 Tl. Kochsalz und 3 Tl. Natriumcarbonat in 80 Tl. Wasser hinzu. Die Seife scheidet sich nun auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab, weil sie selbst in verdünnter Kochsalzlösung unlöslich ist. Der Zusatz von Natriumcarbonat zu der Kochsalzlösung ist vorgeschrieben, um das im Kochsalz stets vorhandene Magnesiumchlorid, das zur Bildung unlöslicher Magnesiumseife Veranlassung geben würde, als Magnesiumcarbonat vorher abzuscheiden. Man rührt eine kurze Zeit um, erhält dann die Masse ohne Umrühren heiß und läßt sie schließlich erkalten. Nach dem Erkalten schwimmt die Seife auf der Unterlauge in kompakten Massen; man hebt sie ab, wäscht sie mehrmals mit destilliertem Wasser und preßt sie schließlich zwischen Leinentüchern (nicht Filtrierpapier) scharf ab. Die Preßkuchen schneidet man in dünne Scheiben, die im Trockenschranke ausgetrocknet, zum Teil in dieser Form aufbewahrt, zum Teil in ein feines Pulver verwandelt werden. 100 Teile Fettsubstanz geben etwa 100 Teile trockene Seife.

416. Kernseifeneinteilung, -fabrikation, -abfallverwertung.

Angaben über die praktische Einrichtung und die maschinellen Anlagen einer Seifenfabrik macht **R. Greiner in Seifens.-Ztg. 1907, 157.**

Je nach der Aufarbeitung (völlige oder teilweise Aussalzung) gelangt man zu verschiedenen nur aus Seifenmasse oder Seifenmasse mit eingeschlossener Unterlauge (Glycerin) bestehenden Kernseifen. (Kernseifen auf Leimniederschlag und auf Unterlauge.) Erhitzt man Kernseifen noch einmal mit Wasser oder schwacher Lauge, also reinigt man sie, so gelangt man zu den geschliffenen oder abgesetzten Kernseifen.

Halbkernseifen erhält man durch Verlängerung reiner Grundseife, die man weitgehend füllt oder aus einem frischen Ansatz auf halbwarmem Wege unter Benützung von Rührkesseln und Seifenkühlapparaten. Gute Füllungen bestehen z. B. aus Wasserglas, Sodalösung und Talkum oder auch aus Pottaschelösung und mit Natronlauge abgerichtetem Wasserglas. Herstellungsvorschriften bringt **Bergo in Seifens.-Ztg. 1920, 641.**

Ein Verfahren zur Herstellung von Halbkernseife für kleine Ansätze bringt **Leitner in Seifens.-Ztg. 1920, 807.**

Zu den auf Unterlauge versottenen Kernseifen zählen: Die Palmitin-, Oberschal- und Olein-Kernseife, die aus den betreffenden Ausgangsmaterialien (Palmöl, Olein) allein oder im Gemenge mit anderen Fetten in der beschriebenen Weise hergestellt werden. Die beste Qualität

der in Norddeutschland noch vielfach verwendeten Oberschalseife gewinnt man durch Verseifen reinsten Palmöles mit Natronlauge und Soda, während die Qualitäten I, II und III aus weniger wertvollen Fettgemischen gewonnen werden, die schließlich das Palmöl als nebensächlichsten Bestandteil enthalten. So erhält man beispielsweise eine Seife III. Qualität aus 100 Tl. irgendeiner Grundseife oder aus Seifenabfall, 48 Tl. Palmkernöl, 1 Tl. Palmöl, 5 Tl. Natronwasserglas und 65—70 Tl. 25grädiger Ätznatronlauge. Die aus Olein hergestellten, auf Unterlauge gesottenen Kernseifen sind entweder weich oder hart, je nachdem ob man von stearinsäurefreiem Destillatolein oder von stearinsäurehaltigem Saponifikatolein ausgeht; eine geschliffene Oleinkernseife ist unter dem Namen Apolloseife bekannt und wurde früher viel verwendet.

Zu den Kernseifen, die auf Unterlauge versotten werden, sind schließlich auch noch die Walkfett- und Wollfettkernseifen zu zählen. Erstere stellt man aus den in den Abwässern der Tuchfabriken enthaltenen Fettstoffen unter Zusatz anderer Fette her, nach **Seifens.-Ztg. 1892, 510 u. 542** z. B. aus dem Ansatz: 60 kg Walkfett, 30 kg geklärtem Mischfett, 10 kg Knochenfett, 5 kg rohem Palmöl und 10,5 kg Harz, während das Ausgangsmaterial für die Wollfettseifen in den lanolinhaltigen Wollwaschabwässern enthalten ist. Das Wollfett ist kein Fett im gewöhnlichen Sinne des Wortes **[826]**, es enthält zahlreiche unverseifbare Bestandteile, so daß es hauptsächlich als Zusatz zu anderen Ausgangsmaterialien, besonders bei Herstellung von Harzkernseifen, Verwendung findet.

Als Kernseife sollten nur die aus festen oder flüssigen Fetten oder Fettsäuren mit oder ohne Zusatz von Harz hergestellten technisch reinen Seifen in den Handel gebracht werden, die im frischen Zustande einen Gehalt von wenigstens 60% seifebildender Fettsäuren einschließlich der Harzsäuren enthalten. Füllmittel sollen keine vorhanden sein. Dasselbe gilt für reine Schmierseifen, die jedoch nur mindestens 38% Fettsäuren einschließlich der Harzsäuren zu enthalten brauchen. **(Seifens.-Ztg. 1918, 556.)**

Die Fabrikation der Kernseifen auf Unterlauge zerfällt in die drei Prozesse des eigentlichen Siedens, des Aussalzens und des Klarsiedens, also in die Verseifung, die Separierung der gebildeten Seifenmasse (Trennung von der glycerinhaltigen Unterlauge) und die Reinigung (evtl. auch Marmorierung) der erhaltenen Seife. Je nach den verwendeten Fettsorten teilt man die Kernseifen ein in Talg-, Palmöl-, Olein-, Harzkernseifen usw. Zur Herstellung einer Talgkernseife verseift man den Talg unter langsamer Zufügung der Lauge in der Art, daß man zuerst mit etwa 25% Lauge langsam versiedet und dann allmählich den Rest hinzufügt. Nach Beendigung der Verseifung trennt man den gebildeten Seifenleim durch Zufügung von Salz von der Unterlauge, entfernt einen Teil dieser letzteren, legt den Deckel auf, läßt noch unter dem geringen so entstehenden Druck einige Male hochsieden und bringt die Seifenmasse, wenn man ein nicht marmoriertes, ungefärbtes Produkt haben will, in die Form, wo es gekrückt wird bis die Masse zu erstarren beginnt. Zur Reinigung der Seifenmasse und zur Erhöhung der Ausbeute durch Aufnahme von Wasser schleift man sie, d. h. man setzt kochendes Wasser oder besser noch 3 bis 4grädige Pottaschelösung zu, rührt gut durch und erhält dadurch, daß die Verunreinigungen sich zu Boden setzen bzw. von der Lauge aufgenommen werden, den geschliffenen, wasserreicheren und reineren Kern.

Zur Regenerierung fehlerhafter Kernseifen schmilzt man das Material unter Zusatz 12 bis 15grädigen Salzwassers, schwächt dann die Alkalität durch Ölzustich ab, entfernt die Unterlauge und richtet die abgehobene Seife wieder ab. Voraussetzung ist, daß die Seifen keine größeren Mengen unverseifbarer Bestandteile enthalten. **(Seifenfabr. 1907, 332.)**

Zum Marmorieren der Kernseifen wird die heiße Masse nach dem letzten Hochsieden in zugedeckter Form sich selbst überlassen, wobei Erhitzung eintritt und eine Sonderung der Masse in Kern und Fluß stattfindet. Ersterer ist krystallinisch, während der nicht krystallinische Fluß die Verunreinigungen und Farbstoffe enthält und die krystallinische Masse in marmorartiger Äderung durchzieht. Diese Adern (der Kern) bestehen aus den auskrystallisierten Natronsalzen der festen Fettsäuren, die sich von dem durchscheinenden ölsauren Natron (dem Fluß) abheben. Durch Zusatz von Eisenvitriol beim Sieden der Seife scheidet sich Eisenoxydul ab, das die Adern blaugrau färbt. Auch mit Rebschwarz, rotem Bolus, Ultramarin u. a. Farbstoffen kann man die Äderung hervortreten lassen und bunte Marmorierungseffekte erzeugen. Durch geeignete mechanische Durcharbeitung kann man diese marmorartige Äderung des Flusses verändern und eine mandel- oder blumenartige Musterung erzielen. Doch ist es vorteilhafter, beim Arbeiten auf Mandeln und Blumen nicht von reinem Talg auszugehen, sondern die Menge des nicht krystallinischen Teiles der Seife durch Zusatz von etwa 30% Knochenfett zum Ansatz zu erhöhen.

Man benennt die marmorierten Kernseifen nach dem zum Hauptansatz dienenden Fett oder Öl und unterscheidet dementsprechend marmorierte Talg-, Olein- oder Walkkernseife. Diese auf Unterlauge gesottenen Produkte finden ihre Hauptverwendung in Waschanstalten und Textilwäschereien, während ihnen für den Hausbedarf die glatten Kernseifen vorgezogen werden. Die Beschreibung der Fabrikation dieser marmorierten Kernseifen, sowie der ebenfalls auf Unterlauge versottenen glatten Oberschalseifen findet sich z. B. in **Seifens.-Ztg. 1908, 822 u. 862.**

Über die Verarbeitung von Seifenunterlaugen siehe z. B. die Arbeit von **B. Lach** in **Seifens.-Ztg. 1918, 198 ff.** und **Kap. [854].**

Verschiedene Verfahren der Kühlung und Trocknung des ausgesalzenen Seifenleimes sind von **F. Goldschmidt** als Teil einer Übersicht über die Entwicklung der Seifen- und Rohglycerinindustrie in **Seifens.-Ztg. 1912, 546** zusammengestellt.

Über die Kühlung der abgesetzten Seifen mit und ohne Druck, Kühlsysteme und Seifenplattenkühlmaschinen siehe **Seifens.-Ztg. 1907, 958, 1050** u. **1265** bzw. **Seifenfabr. 1907, 628.** Es wird in diesen Apparaten die früher auf 2 Tage bis 1 Woche bemessene Abkühlungsdauer auf 1—2 Stunden herabgesetzt, ohne daß die gekühlte Seife spröde wäre oder in trockenem Zustande leicht brechen würde. Vgl. das Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 545** über eine Arbeit in **Oil and Col. Journ. 1905, 753.**

Die Wiederverwertung wasserglashaltiger Kernseifenabfälle erfolgt nach **Seifens.-Ztg. 1918, 101** am zweckmäßigsten in der Weise, daß man das Abfallprodukt unter Zuhilfenahme eines frischen Ansatzes aufarbeitet. Man schmilzt die Abfälle auf der Lauge des neuen Ansatzes, wobei man für Erneuerung des verdampfenden Wassers sorgt. Dann setzt man die für den Ansatz berechnete Wasserglasmenge hinzu, rührt den Fettansatz ein, wartet den Verband ab und bringt in Formen.

417. Einzelheiten der Fabrikation; Kalilaugesud.

Über die bei Verwendung harten Wassers in der Seifenfabrikation auftretenden Mißstände siehe **Dons, Seifens.-Ztg. 1920, 605.**

Über die Vorzüge des langsamen Siedens der Seifen, vor allem des allmählichen Laugezusatzes beim Arbeiten auf Neutralseifen siehe **Seifenfabr. 1907, 459;** vgl. **ebd. Engelbrecht, S. 729 ff.**

In **Seifens.-Ztg. 1908, 1247** finden sich ferner Angaben über die Mittel, die das Übersteigen der siedenden Seifen im Kessel verhindern sollen. Vor allem müssen die Fettsäuren geschmolzen in die kaustische oder kohlensaure, schon im Kessel befindliche Lauge einfließen, auch darf sich bei der Verarbeitung von Neutralfetten nie zuviel ungebundene Lauge im Kessel befinden.

Um beim Seifensieden die Verdünnung der Lauge durch kondensiertes Wasser zu vermeiden, bläst man während des Prozesses statt des Dampfes heiße Luft in die Verseifungsmischung. **(D. R. P. 61 332.)**

Das Nachdunkeln der Kernseifen ist fast ausschließlich auf mangelhafte Verseifung zurückzuführen Besonders die mit größeren Zusätzen von Baumwollsamen-, Erdnuß-, Sesamöl oder talgartigen Fetten in einem Sud gesottenen Seifen enthalten bis zu $2^1/_2$% ungebundenes Fett, das sich dann beim Lagern in jenem Sinne verändert. Man kann zur Vermeidung dieses Übelstandes entweder auf 3—4 Wässern sieden, wobei Ansätze verwendet werden, die weniger als 75% Kern- oder Cocosöl enthalten oder besser noch man siedet nach **G. Lutz** mit einer schwächeren Lauge vor. Auf diese Weise erhält man auch aus 60% flüssigem Öl und 90% Harz noch feste farbbeständige Kernseifen. Nähere Angaben über das Verfahren finden sich in **Seifens.-Ztg. 1906, 1016.)**

Um den Seifenleim rationell in Kern und Unterlauge zu trennen, ist es nötig, das von der Abrichtung der Seife herrührende Alkali auszustechen (zu neutralisieren), da die Alkalien die Leimbildung begünstigen und dem Kochsalz entgegenarbeiten. Wird dieses Ausstechen mit Harz oder Fettsäuren richtig vorgenommen, so braucht man zum Aussalzen nur wenig Salz und erhält eine dünnflüssige wertvolle Unterlauge, die sich für die Glycerinfabrikation besser eignet als das mit Alkalien gesättigte Produkt. **(Seifenfabr. 1907, 877.)**

Über das Abrichten, Ausschleifen und Kürzen der verschiedenen Seifensorten siehe **Seifenfabr. 1907, 681** u. **1005.**

Übermäßige Salzzugaben bewirken bei der Kernseifenfabrikation starke Schaumbildung nach dem Aussalzen und Ausschleifer, die Entwicklung starker Schaumdecken im Kessel, mangelhaftes Verschwinden des Schaumes auch nach mehrtägigem Stehen, die Bildung großer Leimmengen und niedrige Ausbeuten an weichen und schwitzenden Seifen. Außerdem hält der Seifenkern große Mengen ungelösten Salzes zurück, die dann nur durch langandauerndes Sieden auch wieder unter beträchtlicher Schaumbildung entfernt werden können. Bei sparsamer Verwendung von Salz, etwa 4% bei der Verseifung von Knochenfett oder 3% bei jener des Oleins, lassen sich diese Mißstände beheben, und es resultieren im störungslosen Betrieb Seifen mit befriedigender Waschkraft. **(Seifens.-Ztg. 39, 637** u. **660.)**

Über das Salz bei der Kernseifenfabrikation siehe **Seifens.-Ztg. 1912, 637** u. **660.**

Die Salzauswitterung der Seifen läßt sich durch Zusatz von Carragheenschleim verhindern. **(Chem.-techn. Repert. 1865, II, 80.)**

Während des Krieges wurde empfohlen, die großen zur Kernseifenherstellung nötigen Sodamengen, um an Ammoniak zu sparen, durch Natronlauge und einen Teil der Unterlauge der Glyceringewinnung wegen durch Kalilauge zu ersetzen, da dadurch besser schäumende Seifen in größerer Ausbeute gewonnen werden. Bei dem Mangel an Cocosöl, das Fettsäuren enthält, die sehr leichtlösliche Seifen bilden, war man so imstande, gut schäumende Seifen herzustellen. Auch das Arbeiten mit Natronlauge unter Zusatz von Pottasche (im Prinzip dasselbe wie der Siedeprozeß mit Kalilauge, **[482]** gab das gleich günstige Ergebnis. So erhält man z. B. eine feste, gut reinigende und schaumfähige Kalikernseife mit 75% Ausbeute nach Angaben von **J. Schaal** durch Verwendung von Kalilauge allein und zweimaliges Aussalzen, wobei man den

Kalilaugeansatz mit Natronlauge, unter Vergrößerung des Ansatzes, zu einer brauchbaren, allen Ansprüchen genügenden Grundseife versieden kann, die den Mangel des Cocosöles nicht erkennen läßt. In einem entsprechenden Sud kann man auf diesem Wege der Kaliverseifung auch eine gute Rasierseife gewinnen, deren Schaumkraft allerdings durch Zusatz von 15—20% Cocosfettsäure zum Ansatz wesentlich erhöht wird. Näheres und Ausbeuteziffern siehe in **Seifenfabr. 35, 793** und **Seifens.-Ztg. 42, 827.**

Die Verseifungsmethode mit Ätzkali wurde, obwohl der Prozeß pro 100 kg Fett 5—6 Goldmark mehr kostet als die Natronverseifung, auch späterhin beibehalten, da der durch erhöhte Waschkraft und Ausbeute gesteigerte Wert der Seife jenen Verlust an Mehrkosten weit übertrifft. **(Seifenfabr. 35, 773.)** Wie beträchtlich die Ersparnisziffern sind geht daraus hervor, daß zur Verseifung von 100 000 t Fettsäuren (entsprechend dem Kernseifen-Friedensverbrauch von 250 000 t) 20 000 t Ammoniaksoda nötig sind. **(Seifenfabr. 35, 733.)**

418. Kaliversottene Riegel-, ferner Spar- und Wachskernseife.

Zur Herstellung fester Kali- und Kalinatronseifen läßt man das Fett in dünnem Strahl in beständig gerührte 135° heiße, 50grädige Kalilauge einfließen. Wenn 33—66% des Fettes eingetragen sind, stellt man die Wärmezufuhr ab und rührt die dickflüssige Masse unter Eigentemperatur weiter, bis das Wasser völlig verdampft und die Seife fertiggestellt ist. **(D. R. P. 73 602.)**

Über Herstellung leicht löslicher Riegelseifen durch Kaliverseifung von Abfall-, Cocos- und Palmkernöl als Neutralfette auf dem Siedewege oder aus Fettsäuren auf halbwarmem Wege siehe **Seifens.-Ztg. 42, 781.**

Zur Herstellung von Riegelseifen mit Kalilaugenzusatz verarbeitet man 100 Tl. Fett (Talg oder hydrierte Fette) mit 33 Tl. 24grädiger Kalilauge und 66 Tl. 20grädiger Natronlauge, setzt, wenn die Verseifung dick werden sollte, Salzwasser zu, salzt den Seifenleim aus, schleift ihn mit Kaliumchloridlösung und verarbeitet die Seife am anderen Tage in der Kühlpresse. Auch mit Kalilauge allein gelingt die Herstellung befriedigender, gut schäumender Seifen auf halbwarmem Wege, ebenso die Gewinnung von Leimseifen mit gleichen Teilen Natron- und Kalilauge, allerdings nur aus vollwertigen Fetten (Talg), die während des Krieges nicht zur Verfügung standen. **(Berge, Seifens.-Ztg. 42, 969.)** Vgl. über dasselbe Thema **ebd. S. 885.**

Zur Herstellung einer hellen Sparkernseife verseift man 500 kg Knochenfett, 250 kg Cottonöl und 250 kg Harz mit 15grädiger Lauge, läßt den Leim einige Stunden langsam sieden und trennt ihn mit Salz soweit, bis sich die klare Unterlauge abscheidet. Man läßt den Kern über Nacht absetzen, entfernt die Unterlauge, bringt die auf das Kernöl berechnete kaustische Lauge in der Stärke von 28—35° Bé in den Kessel und läßt gut durchsieden. Dann werden 1750 kg Kernöl zugegeben, in Verband gebracht, die Seife auf wahrnehmbaren Stich abgerichtet und mittels Salzwassers verschliffen. Nun wird der Kessel bedeckt und 24—36 Stunden stehengelassen, worauf man die Seife formt. Ebenso erzielt man aus einem Ansatz von 65 Tl. Kernöl, 35 Tl. Cottonöl und 10 Tl. Harz oder aus 800 kg Talg oder Talgfetten, 350 kg Cottonöl, 1350 kg Kernöl, 375 kg Harz = 15% eine schöne, helle Sparkernseife. **(Seifens.-Ztg. 34, 1186.)**

Zur Fabrikation einer gefüllten Sparkernseife auf halbwarmem Wege werden 50 kg Talg, 400 kg Palmkernöl und 75 kg zerkleinertes helles Harz geschmolzen und kurz auf 60—65° erhitzt. In einem anderen Kessel erwärmt man 320 kg Natronlauge (34grädig), 110 kg Wasserglas und 5 kg Salzwasser (20grädig) auf 70° und krückt die geschmolzene Harz-Fettmischung zu. Man läßt das Feuer herunterbrennen und krückt die Masse im Verlauf von ca. 2 Stunden öfter durch, bis der Verband eingetreten ist. Die Seife wird in 230—300 kg haltende Formen geschöpft, mit 80 g Safrol, 80 g Citronellöl und 40 g Nelkenöl auf 100 kg Seife parfümiert und so lange gekrückt, bis sie genügend abgekühlt ist. **(E. Heydenbluth, Seifenfabr. 33, 80.)**

Zur Herstellung der mit dem Namen Eupener Ökonomieseife bezeichneten festen Kaliseife, die in den Tuchfabriken zum Entgerbern der rohen Tuchstoffe und während des Walkprozesses zur Filzbildung der Wollengewebe dient, werden 1564 kg Walkfett, 160 kg Abfallcocosöl und 360 kg Knochenfett auf 75° erhitzt, worauf man dem Ansatz unter gutem Durchkrücken in feinem Strahl 864 kg ca. 30° warmer Kalilauge zufügt. Die Verseifung erfolgt sofort, und die Temperatur steigt während des Verseifungsprozesses auf 105°. Eine nun der fertigen Grundseife entnommene Probe muß transparent und fest erstarren. Ist alles gut verbunden, so werden 450 kg der Masse in ca. 875 kg mit heißem Wasser gut verrührte Pottasche in kleinen Partien zugesetzt. Die jetzt fertige Seife sieht wie dünner, grauer Leim aus. Sie wird nach 36stündigem Stehen in flache Formen gebracht und kalt gekrückt. **(Seifens.-Ztg. 1910, 700 u. 747.)**

Die Herstellung einer weißen Wachs- oder Elaidinkernseife aus Talg und Cocosöl beschreibt **Ch. Reul** in **Seifenfabr. 1881, 2 u. 29;** vgl. **ebd. S. 247 u. 338.**

Über eine durch Carbonatverseifung hergestellte Wachskernseife siehe **Seifens.-Ztg. 1907, 1226 u. 1267.**

Zur Herstellung einer reinweißen glatten Wachskernseife eignet sich neben schönem Talg noch Lister, helles Kammfett und Schweinefett sowie ein sich hell verseifendes Olein neben Kernöl im Verhältnis von 1 : 1. Alle talgartigen Fette müssen tunlichst vor dem Verseifen in schwachem Salzwasser aufgekocht und filtriert werden, damit sich der feine Schmutz abscheiden kann. Die talgartigen Fette werden entweder mit dem Kernöl zusammen eschwegerartig verseift, oder man siedet aus ihnen einen Leim, der nach Beendigung der Verseifung ausgesalzen wird. Hat

man Abschnitte mitzuverarbeiten, so bringt man diese zuerst in den Kessel, öffnet das Dampfventil und übersprüht die Abfälle mit etwas 40grädiger Lauge. Nach erfolgter Lösung läßt man das Kernöl und die dazugehörige Lauge dazulaufen. Vorsichtige Anwendung von Salz und Alkali ist geraten, da ein Überschuß beider Substanzen nachteilig auf das Aussehen der Seife wirkt. **(Seifens.-Ztg. 1907, 991 u. 1009.)**

Zur Gewinnung weißer, nicht fleckig werdender Wachskernseife verseift man von einem Ansatz, der aus 50% Cottonöl, 10% talgartigem Fett und 40% Palmkernöl besteht, zunächst die beiden ersten Fette mit der aus der Säurezahl berechneten Sodamenge unter Vermeidung jedes Sodaüberschusses unter Zugabe von 3% Salz und bleicht mit einer Lösung, die man gewinnt, wenn man gleiche Teile Ammoniaksoda und Chlorkalk mit kaltem Wasser gemischt absetzen läßt. Nach Erzielung der gewünschten hellen Farbe (es werden 0,4—0,6% der Bleichlösung verbraucht), wird abgesalzen und auf der Unterlauge klar gesotten, nach deren Entfernung man auf dem Kern das Palmkernöl kohlensauer verseift. Man richtet wieder mit Ätzlauge ab, gibt die Abschnitte zu und salzt schließlich aus. **(Seifenfabr. 1908, 203.)**

419. Andere (Oranienburger, Grund-, Kaltwasser- usw.) Kernseifen.

Das wesentlichste Moment bei der Anfertigung der Grundseifen ist die Beschaffenheit des Rohmaterials, der Ansatz, der in ziemlich weiten Grenzen schwanken kann, bewirkt nur Unterschiede in der Farbe und Wasserlöslichkeit der fertigen Seife. Wenn die zu verarbeitenden Fette freie Fettsäuren enthalten, kann man durch einen entsprechenden Sodazusatz abhelfen, wobei jedoch die Konzentration der Laugen den verschiedenen Fettsubstanzen anzupassen ist. Von den bei der Fabrikation auftretenden Schwierigkeiten ist besonders hervorzuheben die Schuppenbildung, und zwar treten größere, quer zum Riegel verlaufende Schuppen und unregelmäßige kleine Bläschen auf, die häufig bis zur Bildung eines schaumartigen Produktes führen. Meist liegt die Ursache im zu großen Salz- oder Feuchtigkeitsgehalt oder auch in der Zusammensetzung des Ansatzes; man kann durch Zusatz von 2—4% Glycerin und nochmaliges Walzen vorbeugen bzw. den Fehler wieder gutmachen. **(Seifens.-Ztg. 1907, 159, 178 u. 214.)**

Zur Herstellung einer brauchbaren Grundseife verseift man nach **B. Zienel** zunächst nur 80% des Fettes, trennt den Leim mit Natronlauge ab, entfernt die Unterlauge, zieht den Kern mit 2grädiger Natronlauge zusammen, trennt mit Salzwasser, zieht abermals die Unterlauge ab und gibt nun den Seifenleim, den man aus den zurückgestellten 15% Fett nebst 5% Harz unter Verwendung von Kalilauge hergestellt hat zu, siedet gut durch und verschleift dann den Kern zu einer gut weiterverarbeitbaren Seife. **(Seifens.-Ztg. 42, 1057.)**

Die Apparatur zur Herstellung von harter, trockener Seife in polierten Nickel- oder Kupferkesseln, z. B. aus 72,9 Tl. wasserfreiem Talg oder 80,25 Tl. Schweineschmalz und 32,85 Tl. Stearin oder aus 48,6 Tl. Talg evtl. in Mischung mit Ölen und 20 Tl. Kolophonium mit 25,92 Tl. Pottasche oder 20—21 Tl. Soda ist in **D. R. P. 78 751** beschrieben.

Über Herstellung einer gelben Kernseife aus 400 kg Fischtalg, 25 kg rohem Palmöl, 250 kg 12grädiger Lauge, 50 kg Harz und 40 kg 20grädiger Lauge siehe **F. Eichbaum, Seifens.-Ztg. 1886, 464.**

Nach **Seifens.-Ztg. 1886, 619** besteht ein guter Naturkernseifenansatz für den Winter aus 400 kg Talg und 600 kg Leinöl; man fügt, wenn die Masse gefärbt werden soll, 25 kg Palmöl zu.

Zur Gewinnung hellfarbiger Seifen oder hellfarbiger Fettsäuren aus rohem Baumwollsamenöl verseift man dieses in irgendeiner bekannten Weise, salzt dann die Seifenlösung statt mit Kochsalz mit Natronlauge aus, zieht die stark gefärbte Unterlauge ab und bleicht die Seife durch Zusatz oxydierender oder chlorabgebender Stoffe. **(D. R. P. 29 447.)**

Eine gelbe, gefüllte, preßfähige Seife wird nach **Seifens.-Ztg. 1911, 167** durch Verseifen von 60 Tl. Palmkernöl, 20 Tl. Talg und 25 Tl. Harz, mit 50 Tl. Natronlauge (38grädig) bei 80° erhalten. Der klare Seifenleim wird mit 40 Tl. Pottaschelösung (18grädig), 40 Tl. Salzwasser (15grädig) und 20 Tl. Wasserglas, dem man 3 Tl. Natronlauge (38grädig) beigemischt hat, in der Wärme bei 75° behandelt.

Die Herstellung der weißen Kernseife beschreibt **Barnau in Seifens.-Ztg. 1913, 1075.**

Zur Herstellung der Oranienburger Kernseife ohne Kernöl geht man von Abfallfetten aus, mit denen man 10 oder mehr Prozent Harz verarbeitet. Es wird bei Verseifung mit Ammoniaksoda und möglichst wenig Salz ein gutes Produkt erzielt, wenn man die Seife vor dem letzten Ausschleifen etwa 2 Stunden bei ganz leichtem, kaum merkbarem Stich siedet. Das Harz setzt man zusammen mit der kaustischen Lauge nach Entfernung der wertlosen Unterlauge zu. Will man auf dem Leimniederschlag des ersten Sudes weitersieden, so fügt man zunächst einen kleinen Teil des neuen Fettsäureansatzes bei, um das freie Alkali zu binden, streut dann die trockene calcinierte Soda in den kernigen Leim, läßt den Rest der Fettsäuren zulaufen und erhält, wenn man wie beim ersten Sud weitersiedet, gehaltreiche Unterlaugen, deren Eindampfen evtl. lohnt. **(Seifenfabr. 35, 24.)**

Über die Herstellung von Kernseife (Oranienburger) ohne Salz aus Wurstfett, Palmöl, Naturknochenfett und Lauge siehe **Gebauer, Seifens.-Ztg. 1896, 218.**

Den sog. Kaltwasserseifen aus einem Ansatz z. B. von 100 Tl. Fett, 50 Tl. Harz und 140 Tl. 37grädiger Ätzlauge können große Mengen (bis zu 300 Tl.) 38grädigen Wasserglases

zugesetzt werden. — Eine weiße Olivenölseife mit 350% Ausbeute wird z. B. in der Weise erhalten, daß man 250 Tl. 20grädiger Natronlauge mit 50 Tl. Olivensatzöl verkocht, bis es entfärbt ist, allmählich außer Seifenabschnitten 100 Tl. Cocosöl und 50 Tl. Talg hinzusetzt und wenn der Leim gebildet ist 4—5 Tl. Salz und 25 Tl. Lauge, weiter 60 Tl. Wasserglas und abermals 25 Tl. Lauge und schließlich einen Teig aus 80 kg Talkum und 100 Tl. kochendem Wasser zukrückt. Man siedet dann nicht weiter, sondern hält die Seife etwa 70° heiß. **(Seifenfabr. 1886, 270, 307 u. 367.)**

Beispiel der Bereitung harter Seifen aus Ölen: Zur Herstellung von harten Kern-, Halbkern- und Leimseifen setzt man den gewöhnlichen Fetten und Fettsäuren oxydierte (geblasene) oder polymerisierte Fette zu, auch solche, die Halogen oder Säureradikale enthalten, und arbeitet mit der zur Bildung normaler fettsaurer Salze bis zur völligen Verseifung nötigen Alkalimenge. Man erwärmt also z. B. 100 Tl. Knochenfett und 100 Tl. 70proz. neutralisiertes Türkischrotöl mit 65 Tl. 40grädiger Natronlauge einige Zeit auf dem Wasserbade bis unter ziemlich heftiger Reaktion ein schwach alkalischer Seifenleim entsteht, der erkaltet die harte Seife liefert. **(D. R. P. 250 164.)**

420. Fettsäureseifen.

Die Herstellung Eschweger Seifen und Leimseifen aus Fettsäuren ist in **Seifenfabr. 34, 1246** beschrieben.

Über Fettsäureverseifung und Nutzbarmachung der abfallenden Unterlaugen siehe **H. Vetter, Seifens.-Ztg. 1907, 274 u. 311.**

Über Seifen aus Neutralfetten im Vergleich zu Seifen, die man aus Fettsäuren herstellt, berichtet **G. Hauser** in **Seifens.-Ztg. 1912, 1062.**

Schon vor dem Kriege war man der Preisverhältnisse wegen gezwungen bei der Herstellung der Mottledseifen Fettsäuren zu verarbeiten. Die Fabrikation bereitet auch da keine Schwierigkeiten, wenn man die Menge der zu verseifenden Lauge etwas erhöht, die Konzentration der Füll-lösungen um eine Kleinigkeit verringert und an Stelle der Natronsalze etwas mehr Kalisalze verwendet. **(Seifens.-Ztg. 38, 201.)**

Bei der Verarbeitung von Fettsäuren zu Grundseifen soll man nicht mit zu starken Laugen arbeiten, die zwar im Gegensatz zu den meisten Neutralfetten mit Fettsäuren sehr günstig wirken, jedoch eine wasserarme Seife liefern, so daß die Ausbeute zu niedrig ausfällt. Bei der Herstellung von Halbkern- und Leimseifen aus Fettsäuren soll man etwas mehr Lauge nehmen als bei den Neutralfetten, die Füllungslösungen etwas schwächer einstellen und die Füllung etwas reduzieren. **(Berge, Seifens.-Ztg. 42, 865.)**

Die ursprünglich bestehenden Vorurteile gegen die aus Fettsäuren bereiteten Seifen waren nicht unberechtigt, da sie wegen des Mangels an Glycerin nicht transparent und außerdem nur mit Schwierigkeit rein weiß zu erhalten waren. Nachdem man es jedoch gelernt hatte, namentlich während des Krieges, den Siedeprozeß entsprechend abzuändern, erhielt man Fettsäureseifen, die den Neutralfettseifen in keiner Weise nachstanden. **(G. Hauser, Seifens.-Ztg. 39, 1062.)**

Während des Krieges konnten infolge des Neutralfettverbotes kalt gerührte Seifen (Angaben über solche finden sich in **Seifens. Ztg. 1921, 1048 u. 1067**) nicht mehr hergestellt werden und man arbeitete darum in der Fabrikation der Cocos-, Rasier- und Transparentseifen, sobald geeignete Fettsäuren in guter Qualität zur Verfügung standen, auf halbwarmem Wege, und setzte den Füllungslösungen Ätzlauge zu. Zu beachten ist, daß bei dieser Art der Fabrikation die Fettsäuren in die Lauge einzutragen sind und nicht umgekehrt, und daß die Lauge etwa 15—20° heißer sein muß als die Fettsäuren. Als noch Zuckerüberfluß herrschte, ersetzte man das gleich zu Kriegsbeginn gesperrte Glycerin durch Zuckerlösung und mußte dann zur Erzielung einer durchsichtigen und druckfesten Seife 10—15% Alkohol beigeben. **(J. Schaal, Seifenfabr. 35, 25.)**

Die bis zu 85% freie Fettsäuren enthaltenden Sulfuröle geben mit Carbonaten (das Neutralöl wird mit Ätzlauge verseift) eine langsam erstarrende Seife, deren Festigkeit man durch Mitversieden von Talg steigern kann. Diese Seifen sind neutral und von guter Reinigungskraft. (Herstellungsvorschrift und Einzelheiten finden sich in **Seifens.-Ztg. 1920, 711.)**

Von den beiden im Handel befindlichen Olidfettsäuren eignet sich die dunkle Sorte nur für billige, für den Export bestimmte harzreiche Seifen, die zur Verdeckung des Geruches stark parfümiert oder auch für andere Zwecke mit Sand und Bimsstein verarbeitet werden. Die Oliddestillatfettsäure liefert jedoch allein oder in Mischung mit anderen Fetten und mit Harz helle, sogar Toiletteseifen, wenn Geruch und Farbe keine Rolle spielen.

Zur Herstellung einer dunklen, lagerfesten Seife ist ein Ansatz von 600 kg Olidfettsäure (dunkel), 250 kg Knochenfett, 120 kg Palmöl, roh, 350 kg Palmkernöl, 540 kg Harz (dunkel) geeignet. Harz und Olidfettsäure werden auf bekannte Art zum Kern vorgesotten, wobei man die Carbonatverseifung anwendet. Nach gutem Absetzen der Unterlauge wird diese entfernt und der Rest des Ansatzes zugesetzt. Nach erfolgter guter Abrichtung und genügender Eindampfung wird die Seife so weit ausgeschliffen, daß der Leim gut absetzen kann. Die Konsistenz der Oliddestillatfettsäure gestattet ihre Verarbeitung zu einer harten, hellen Seife. Oranienburger Kernseife wird hergestellt aus 550 kg Palmkernöl, 650 kg Olidfettsäure (Destillat) und 300 kg Harz. Eine Sparkernseife wird hergestellt aus 200 kg Palmkernöl, 100 kg Olidfettsäure (Destillat), 52 kg Harz, hell, 175 kg Natronlauge von 38° Bé, 60 kg Wasserglas und 30 kg Talkum. **(Seifens.-Ztg. 1909, 957.)**

Zur Herstellung einer leichtlöslichen Riegelseife erhitzt man in einem Kessel 160 kg 36grädige Natronlauge und 25 kg 50grädige Kalilauge auf 85,90° und trägt dann ein Gemisch von auf 60° erwärmten 250 kg Talgfettsäure und 100 kg Knochenfett-Fettsäure ein. Nach gutem Durcharbeiten wird der Kessel 2 Stunden bedeckt, dann schöpft man die Seife in die Formen. **(Seifens.-Ztg. 42, 781.)**

Zur Herstellung einer guten Riegelseife erhitzt man 240 kg Natronlauge von 26° Bé und 80 kg Wasserglas zum Kochen und trägt dann vorsichtig unter beständigem Krücken 100 kg Palmkernölfettsäure und 100 kg andere Fettsäure ein. Der Verband tritt sofort ein, die Seife soll eine kräftige Abrichtung zeigen und gleichmäßig flüssig im Kessel liegen. Nun bringt man sie in Form und krückt sie, bis sie ziemlich kalt und gleichmäßig dick erscheint. Soll sie nach dem Schneiden gepreßt werden, so werden die Stücke etwas angewärmt. **(Seifens.-Ztg. 42, 885.)**

Zur Herstellung einer hellen, gefüllten Riegelseife erwärmt man 240 kg Ätznatronlauge von 30° Bé, 120 kg Wasserglas und 15 kg Wasser in einem Kessel auf 80° und rührt langsam 200 kg auf 60° erhitzte Kernölfettsäure und 100 kg Talgfettsäure unter kräftigem Durchkrücken ein. Ist der Verband eingetreten, so wird der Kessel auf 1 Stunde bedeckt und die Seife nochmals durchgekrückt. Sobald sie anfängt dicker zu werden, schöpft man sie in kleine Formen. Bei Herstellung einer gelben, gefüllten Seife besteht der Ansatz aus 150 kg Kernölfettsäure, 150 kg Talgfettsäure, 240 kg Ätznatronlauge von 30° Bé, 180 kg Wasserglas, 15 kg Wasser und 15 kg Salzwasser von 24° Bé. Man verfährt bei Zusammenbringen des Ansatzes in gleicher Weise wie oben und fügt nach dem zweiten Durchkrücken zum Färben der Seife nach Belieben Hausseifengelb hinzu. **(Seifens.-Ztg. 42, 700, 781.)**

Feste Kaliseife, als Kavonseife bekannt, wird folgendermaßen hergestellt: 177 kg 50grädige Kalilauge, 30 kg 35grädige Pottaschelösung werden im Kessel erhitzt, dann stellt man die Feuerung ab und gibt einen warmen Ansatz aus 340 kg Talgfettsäure und 60 kg Cocosölfettsäure unter Rühren dazu. Ist der Verband eingetreten, so bedeckt man den Kessel auf ca. $1^1/_2$ Stunde. Man prüft die Abrichtung und bringt die Seife in Form. **(Seifens.-Ztg. 42, 781.)**

421. Eschweger Seife.

Über praktische Erfahrungen bei der Herstellung von Eschweger Seife ohne Cocosölzusatz wird in **Seifens.-Ztg. 46, 471** berichtet.

Über die Verwendung des Talgols zur Fabrikation von Eschweger Seifen siehe **Seifens.-Ztg. 1912, 1230.**

Die Eschweger Seife ist eine Halbkernseife, die man entweder direkt durch gemeinschaftliches Versieden von Cocosöl oder Palmkernöl mit anderen Fetten (Talg, Palmöl, Knochenfett) erhält, oder indirekt dadurch daß man aus einem dieser Fette eine Kernseife herstellt und diese dann einer Leimseife zugibt, die man aus Cocosöl oder Palmkernöl gewinnt. Kernseifen auf Leimniederschlag, Leimseifen, und Halbkernseifen lassen sich nur unter Mitverwendung von Cocos- oder Palmkernöl anfertigen. Die Eschweger Seife verdient ihren Namen als Kernseife insofern nicht ganz, da sie nicht voll „zum Kern" versotten wird, sondern große Wassermengen enthält, die der Käufer mit bezahlt. **(Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1856, 141.)** Heute im Zeitalter der „gefüllten Seifen" kommt dieser feine Unterschied jedoch nicht mehr in Frage.

Direkt arbeitet man beispielsweise wie folgt: 1200 kg Talg und 600 kg Cocosöl werden im Kessel geschmolzen, durch Rühren innig miteinander gemischt und sodann mit etwa 140 kg Natronlauge 25—30° Bé verseift, bis das Fett vollkommen mit der Lauge verbunden ist, worauf man schließlich noch soviel Lauge hinzufügt, daß eine kalte Probe noch Stich besitzt. Das Kochen der Seife wird so lange fortgesetzt, bis sich keine Schaumbildung mehr zeigt und die Seife eine gleichmäßige gelbe Masse bildet, von der eine Probe auf einer Glasplatte rasch erstarrt, ohne sich hierbei in zweierlei Massen zu trennen und die, zwischen Daumen und Zeigefinger genommen, keine Fäden mehr zieht. Der fertigen Seife fügt man, wenn sie geschliffen werden soll, noch eine Salzlösung von etwa 25° Bé zu.

Eschweger Seife auf indirektem Wege wird in der Weise hergestellt, daß zunächst Talg und Palmöl wie üblich zusammen verseift werden, während in einem anderen Kessel das Cocosöl mit einem Gemenge von Natron- und Pottaschelauge verseift wird. Die beiden geschmolzenen Seifen werden nun rasch unter Rühren und schwachem Erhitzen miteinander vermischt. Die anfangs dickflüssige Masse wird schließlich dünnflüssig, was jedenfalls evtl. unter Laugenzusatz erreicht werden muß, worauf man sehr stark erhitzt, bis eine Probe in dünnen, farblosen Fäden von Stäbe abfließt. Schließlich setzt man der Seife noch allmählich so viel Lauge zu, daß sie Stich bekommt, d. h. auf der Zunge deutlichen alkalischen Geschmack hinterläßt. Die Seife wird dann durch vorsichtigen Zusatz kleiner Salzmengen geschliffen, evtl. unter Zusatz von Färbemitteln marmoriert und mit Wasserglas oder Talkum gefüllt. Ein geeigneter Ansatz hat z. B. die Mengenverhältnisse: Gleiche Teile Palmkernöl und Tierfett (oder gebleichtes Palmöl) oder dieselben Stoffe im Verhältnisse 40 : 60.

Diese ältere Vorschrift von **B. Unger** (1869) zur Herstellung der Eschweger Seife findet sich in **Dingl. Journ. 191, 400.** Man verseift 2 Tl. Palmöl mit Natronlauge und salzt aus, verseift dann 100 Tl. Cocosöl mit 14,3 Tl. Ätznatron und 12,8 Tl. Soda und verkocht 1 Tl. dieser Cocosseife mit der Palmölseife.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 483** wird Eschweger Seife ohne Wasserglas durch Verseifen von 50% Talg und 50% Palmkernöl oder Cocosöl mit 25grädiger Natronlauge hergestellt. Man kürzt mit 5% calcinierter Soda und dampft ein.

In **Seifenfabr. 1881, 109 ff.** bringt **Ch. Reul** die Relationen zwischen den Mengeverhältnissen von Cocos- oder Palmkernöl und anderen Öl- oder Fettsorten bei der Fabrikation der Eschweger Seife. So gehören z. B. zu 70 Tl. des Öles 100 Tl. Talg oder es werden 75 Tl. Talg und 25 Tl. Palmöl, bzw. 80—85 Tl. des Cocosöles mit je 50 Tl. Talg und Knochenfett oder Palmöl oder Pferdefett usw. verarbeitet. Baumwollsaatöl soll, wenn man eine weißbleibende, gut marmorierte Seife erzielen will, höchstens in der Menge von 10—15%, berechnet auf das Gewicht der festen Fettsäuren, mit verarbeitet werden.

Es empfiehlt sich nach einer Angabe in **Seifens.-Ztg. 1912, 791** nicht, Eschweger Seife nur aus tierischen Fetten zu kochen, da sie dann zu empfindlich gegen Salz bzw. Kürzungsmittel ist. Doch genügt ein Zusatz von 20% Cocosabfallöl oder Kernöl zu den tierischen Fetten, um eine entsprechende, diese Nachteile nicht zeigende Seife zu erhalten.

Über die Herstellung der Eschweger Seife durch Carbonatverseifung wird in **Seifens.-Ztg. 1911, 889** berichtet. Man berechnet für einen Ansatz, bestehend z. B. aus je 750 kg Talgfettsäure und Knochenfett, 700 kg Cottonölfettsäure und 800 kg Palmkernölfettsäure aus den Säurezahlen der Fette zunächst die zum Sättigen nötige Menge Carbonat, also in vorliegendem Falle 466 kg Pottasche oder 480 kg calcinierte Handelssoda und erhält nach Neutralisation und Zusatz von (auf freie Fettsäuren berechnet) 3% Salz mit 128,5 kg Ätzkalilauge oder 92,85 kg Natronlauge unter Regulierung der Abrichtung mit Öl, beim Versieden mit direktem Dampf nach Zusatz von 10% Wasserglasfülle, die Seife in einer Ausbeute von 200—205%. **(Seifenfabr. 1907, 1099.)**

Eine Eschweger Seife aus Fettsäuren mit 220% Ausbeute wird hergestellt durch Eintragen von 200 kg heller Knochenfettsäure, 100 kg Cottonölfettsäure und 300 kg Abfallcocosöl in eine Lösung von 450 kg 30grädiger Ätznatronlauge, 240 kg Wasserglas, 30 kg 30grädiger Pottaschelösung und 50 l Wasser. Man erhitzt zum Sieden und arbeitet auf wie gewöhnlich. **(Seifens.-Ztg. 1911, 1072.)**

Die Eschweger Seife läßt sich nach **Seifens.-Ztg. 1912, 416** auch mit Harzzusatz sieden: Man verseift z. B. den Fettansatz aus 100 kg Ricinusöl und ebensoviel Curcasöl (ein dem ersteren ähnliches Material), 40 kg Sulfuröl, 100 kg gebleichtem Palmöl, 140 kg Talg, 100 kg Harz und 560 kg Copracocosöl mit einer 27grädigen Lauge, die man aus 900 l Wasser, 220 kg kaustischer Soda (73/77°), 65 kg calcinierter Soda und 70 kg 38grädiges Wasserglas erhält.

Eine billige, auf Lager kaum mehr als gesottene Eschweger Seife schrumpfende Wasserglasseife nach Eschweger Art, die insbesondere in solchen Gegenden verwendbar ist, in denen nur hartes Wasser zur Verfügung steht, wird nach **J. Peters** aus einem Ansatze von 100 kg Kernöl, 133 kg 30—32grädiger Lauge und 167 kg Wasserglas hergestellt. Die Erzeugung dieser marmorierten Wasserglasseife erfordert große Übung. Man verseift ein Drittel des Ansatzes auf halbwarmem Wege, färbt beliebig und gibt in die Form. Der Rest des Ansatzes wird als kaltgerührte Seife zu der ziemlich ausgekühlten, gefärbten Seife gegossen, worauf man durch Krücken den Marmor erzeugt. **(Seifens.-Ztg. 39, 785.)**

Die Beschreibung der Herstellung von Eschweger Seife findet sich ferner in zahlreichen Jahrgängen der **Seifens.-Ztg.**, z. B. **1881, S. 109 ff.; 1890, S. 90 ff.; 1898, S. 586** usw.

Abfälle von kaltgerührter Eschweger Seife werden auf die Weise aufgearbeitet, daß man sie auf frischer Lauge schmilzt, das verdampfende Wasser ersetzt und den Fettansatz einrührt. Vgl. **[416]**.

422. Marseiller Seife. — Seifenblasen.

Die Anfänge der Marseiller Seifenindustrie beschreibt **J. Fournier** in **Seifens.-Ztg. 41, 638.**

Über Kinderseifen (weiße Marseiller Seife, Eiweißseifen oder Unnas überfettete Seifen), ihre Herstellung aus reinem Material zur Erzielung völlig neutraler Produkte siehe **W. Schrauth, Seifenfabr. 34, 812,** und **[472]**.

Marseiller Seife ist eine geschliffene, aus minderwertigen Baumölen, die für Speisezwecke nicht verwendet werden können, hergestellte, auf Unterlauge versottene Kernseife. Die fertige Seife bleibt sehr lange Zeit (bis zu 8 Tagen) flüssig, so daß man durch geeignete mechanische Behandlung der flüssigen Masse außerordentlich reine Produkte erzielen kann, da die Verunreinigungen Zeit haben, sich abzuscheiden. Zur Verseifung braucht man für 1000 kg Baumöl 166,66 kg festes Ätznatron, das man in Form einer 24grädigen Lauge verwendet. Zweckmäßig wird das Öl allein oder im Gemenge mit Erdnußöl oder Olein während 12 Stunden mit etwa 10—20% der ganzen Laugenmenge kalt verrührt und stehengelassen, worauf man am nächsten Tage mit dem Sud beginnt und allmählich den Rest der Lauge hinzufügt. Nach vollendeter Verseifung wird wie üblich der entstandene Leim ausgesalzen, mit Phenolphthalein auf Neutralität geprüft, nach 12 Stunden in flache Formen gegossen und während der bis zum Erstarren verfließenden Zeit öfter mechanisch durchgearbeitet. Die Neutralität dieser Seife ist besonders wichtig, so daß es notwendig ist, durch Zusatz geringer Mengen Fett bzw. Lauge zur Seifenmasse sehr genau abzurichten.

Von den zwei Arten der Marseiller Seife wird die grüne, die fast ausschließlich als Textilseife dient, aus grünem Sulfuröl mit geringen Zusätzen von Palmkernöl, Erdnußöl, Sesamöl und Cottonöl hergestellt, während man in der weißen Marseiller Seife technisches Olivenöl oder ge-

bleichtes Sulfuröl zugleich mit größeren Mengen Palmkernöl und Cottonöl verarbeitet. Diese weiße Seife dient in Deutschland hauptsächlich als Kinderseife und hat einen Reinseifengehalt von 85—89%. (**J. Davidsohn, Seifens.-Ztg. 42, 482.**)

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 1280** eignet sich diese neutrale, relativ billige Kernseife besonders zum Waschen von wollenen, mit empfindlichen Farben gefärbten Geweben.

Flüssige Öle können dem Ansatz bis zu 65% zugesetzt werden, dagegen beeinträchtigt jede Art der Füllung die Güte der Seifen sehr, so daß die hohe Ausbeute durch mehrmaliges Sieden und Ausschleifen erzielt werden muß. Einzelheiten über das Sieden und Färben der Seifen und die völlige Ausnützung der abgezogenen Laugen und Leimniederschläge finden sich in **Seifens.-Ztg 1908, 184.**

Bei der Verarbeitung von Sulfuröl, das ist minderwertiges, aus den Oliventrestern durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff gewonnenes Olivenöl, auf Marseiller Seife ist sein hoher Gehalt an Verunreinigungen harzartiger Natur (nach **R. Schwarz** 3,1—5,6%) zu berücksichtigen. Der Unterschied dieses Abfallproduktes von reinem, durch Auspressen gewonnenen Olivenöl prägt sich durch höheres spez. Gewicht, höhere Acetylzahl und niedrigere Jodzahl aus. Siehe hierüber **F. Canzoneri** und **G. Bianchini, Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, 627**; vgl. **Chem.-Ztg. 37, 752.** Man erhält ein gutes Produkt beispielsweise aus einem Ansatz von 350 kg Sulfurolivenöl, 150 kg Olein, 300 kg Talgfettsäure und 200 kg Palmkernölfettsäure (Fettgehalt 85%) durch Verseifung mit 15—20 kg Ammoniaksoda und kaustischer Lauge. Vorschriften zur Herstellung dieser Seifen finden sich ferner z. B. in **Seifens.-Ztg. 1897, 877; 1898, 759; 1911, 26** usw.

Zur Herstellung von grüner Olivenölkernseife für den Hausgebrauch eignen sich neben Sulfur- und Palmkernölen auch noch Mais-, Sesam- und Erdnußöl, nicht aber Öle und Fette tierischen Ursprungs. Man erhitzt am besten zum Sud den ganzen Ansatz mit Ätzlauge, d. h. läßt die Öle allmählich in die im Kessel befindliche Lauge einfließen, siedet dann längere Zeit, salzt den Leim aus, entfernt nach dem Absetzen die Unterlauge, verleimt den Kern abermals mit verdünnter Ätzlauge und salzt schließlich aus. In **Seifenfabr. 1908, 799** finden sich praktische Winke für das Sieden, Ausschleifen, Füllen und Formen der Seifen.

Die Bereitung der Marseiller Seife aus dem stearinreichen Teil des Olivenöles mit 20% Baumwollsaatöl beschreibt **R. Brandes in Seifenfabr. 1881, 210.** Es sei erwähnt, daß sich Baumwollsaatöl nach **Deite, S. 391,** als Zusatz zu Marseiller Seifen nicht eignet, da die in der Weise hergestellten Produkte sich während des Lagerns in ungünstiger Weise verändern.

Zur Herstellung von haltbaren Seifenblasen löst man nach **Techn. Rundsch. 1907, 375** 4 g trockener pulverförmiger Marseiller Seife in 100 ccm 80proz. kaltem Spiritus und filtriert die Lösung in 350 ccm eines Gemisches gleicher Teile Wasser und Glycerin, dann dampft man bis zur Wiederherstellung des alten Volumens auf etwa 450 ccm ein. Einfacher ist es, eine Lösung von 30 g ölsaurem Natron in 1 l heißem Wassers mit 900 g Glycerin zu versetzen und die Flüssigkeit nach 2 Tagen zu filtrieren.

Zur Herstellung einer Seifenblasenflüssigkeit verrührt man eine kaltgesättigte filtrierte Palmölseifenlösung mit 33% ihres Volums reinem Glycerin. Zur Erzeugung der bis zu 30 cm im Durchmesser messenden Blasen, die sich, vor Erschütterung und Luftzug geschützt, nicht selten 5 bis 10 Minuten, in kleineren Dimensionen 10—20 Stunden halten, benützt man einen mit Kautschukschlauch versehenen kleinen Glastrichter von 3—5 cm Durchmesser und legt die Blasen auf einen schwach oxydierten, mit jener Seifenlösung gut benetzten Eisenring ab. (**D. Gewerbeztg. 1870, Nr. 50.**)

Vgl.: Boys, C. V., Seifenblasen, ihre Entstehung und ihre Farben. Deutsch von G. Meyer. Leipzig 1913.

423. Harzhaltige Kernseifen allgemein. Grundvorschrift.

Über die Behandlung der in Deutschland gewonnenen Harze mit Trichloräthylen unter gleichzeitiger Lufteinwirkung und die Verwertbarkeit der so oxydierten Produkte, bei deren Bildung das Trichloräthylen als Sauerstoffträger wirkt, zur Seifenfabrikation siehe **F. Goldschmidt** und **G. Weiß, Zeitschr. f. angew. Chem. 32, 33 u. 96.** [98].

Über die Auswahl der für die Seifenfabrikation verwendbaren Harze siehe **Sansone, Seifens.-Ztg. 1921, 183.**

Die Fabrikation gelber Harzseifen und weißer Seifen schildert **Schuck in Seifens.-Ztg. 1920, 732.**

Der Hauptbestandteil des Harzes (Fichtenharz, Kolophonium usw.) ist die Abietinsäure; die neben anderen Säuren und Säureanhydriden die Verseifbarkeit des Harzes und daher seine Verwendung in der Seifenindustrie ermöglicht. Zur Seifenfabrikation am geeignetsten sind die großen und durchsichtigen Kolophoniumstücke; die verwitterten Brocken, namentlich der Harzstaub, setzen die Ausbeute an Natronharzseife wesentlich herunter. (**L. Paul, Seife 1917, Nr. 6—8 und Nr. 14.**) Fichtenharz allein verseift sich zwar sehr leicht mit Ätzlaugen, liefert jedoch schmierige Seifen, so daß stets ein Gemenge von Harz mit Talg, Palmöl usw. versotten werden muß. Bei Verwendung von Talg ist zu beachten, daß z. B. in einem Ansatz von 50% Talg und 50% Harz nur Talgsorten mit hohem Titer Verwendung finden dürfen, während bei 40% Talggehalt bis zu 25% Knochenfett oder minderwertiger Talg mitverarbeitet werden können. (**Seifens.-Ztg. 40, 165.**)

Die aus Harzen hergestellten Kernseifen, die man hauptsächlich durch gemeinschaftliches Verseifen von Harz und Talg oder Palmöl erhält, zeichnen sich durch ihre leichte Löslichkeit und hohe Schaumkraft aus, doch ist das Hauptverwendungsgebiet des Harzes in der Seifenindustrie die Fabrikation der harzhaltigen Schmierseifen. Das im Harz enthaltene unverseifbare Resen beeinflußt das Schäumen der Seifen ungünstig und der Schaum verschwindet auch viel rascher bei Lösungen, die Resen enthalten, als bei resenfreien Seifenlösungen. (**Ch. H. Herty** und **C. W. Williard**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 298.**)

Nach **F. W. Dafert** und **J. Wolfbauer** sind harzhaltige Seifen trotz ihrer hohen Schaumkraft zum Wäschewaschen ungeeignet, da sie die Wäsche schon bei 10% Harzgehalt schwach, bei 30% stark nachgilbt. (**Seifens.-Ztg. 1908, 861.**) Über Verminderung der Waschwirkung von Seifen, die viel Harz enthalten, siehe auch **Österr. Chem.-Ztg. 1908, 168.**

Über die dunkelroten, fast schwarzen und eigentümlich riechenden Linoxynseifen siehe **F. Fritz, Seifens.-Ztg. 48, 212.**

Zur Bleichung des Harzes für Seifensiederzwecke schmilzt man es im Kessel, läßt ruhig stehen, schöpft nach etwa 1 Stunde die klare Harzlösung ab und verkocht sie wenn nötig mehrere Male mit 20% 9grädiger Salzlösung. Nach einigen Stunden schlägt sich das Harz, wenn man mit dem Sieden aufhört, zu Boden und kann von der oben befindlichen braunen Salzlauge leicht getrennt werden. (**D. R. P. 167 240.**)

Die Grundvorschrift für gute Harzkernseife lautet nach **Deite** wie folgt: Der Ansatz aus 500 kg Knochenfett, 400 kg Talg, 100 kg Palmöl, roh, 700 kg Natronlauge, 12° Bé, wird bis zum guten Verband unter beständigem Rühren versotten, worauf unter starkem Sieden noch etwa 1800 kg Natronlauge, 14° Bé, zugefügt werden, bis sich ein gleichmäßiger, klarer Seifenleim bildet. Dieser wird nun so lange gekocht bis er ziemlich schaumfrei ist und sodann mit 8—10% Salz ausgesalzen; man läßt absitzen und entfernt die Unterlauge. Der Kern wird mit 400 kg Natronlauge versetzt und klar gesotten, worauf man ihm portionsweise 400 kg zerkleinertes Harz zugibt. Die Seife wird nun so lange erhitzt, bis sie schaumfrei ist und guten Druck zeigt. Nun wird die Unterlauge abgelassen; die Seife kann schließlich noch geschliffen werden.

Das Schleifen der Seife, wodurch ihr Wassergehalt bedeutend erhöht wird, erfolgt von oben oder von unten. Nach der ersteren bevorzugten Art krückt man dem Kesselinhalt bis zur Lösung der Seife heißes Wasser oder 3—4grädige schwache Lauge zu und deckt den Kessel ab. Die in der Seife befindlichen Unreinigkeiten scheiden sich infolge ihres größeren spez. Gewichtes ab und gehen in die Unterlauge über. Beim Schleifen von unten wird die Unterlauge zunächst durch Auspumpen oder Ablassen entfernt, die nötige schwache Lauge oder Salzwasser zur Verhinderung von Leimbildung zugegeben und nun entweder gut durchgekrückt oder gelinde gesotten, bis sich die Seife löst und dünnflüssig wird.

Die Fabrikationsweise der braunen amerikanischen Harz-Talg-Sodaseife ist von **Moritz** in **Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1850, 524** ausführlich beschrieben worden.

Über die Herstellung von Harzseifen auf direktem Wege oder nach der Arbeitsweise, die zu kaltgerührten Toiletteseifen führt, mit 300—800% Ausbeute, siehe **Seifenfabr. 1886, 81.**

Eine Vorrichtung zum Kochen von Harzseife, bei der das schmelzende Harz in Regenform durch ein Sieb in die Lauge tropft, ist in **D. R. P. 111 132** beschrieben. Vgl.: Apparat zur Herstellung einer freie Kohlensäure enthaltenden sauren Harzseife nach **D. R. P. 125 994** und die Vorrichtung zur Herstellung von Harzseife in **D. R. P. 178 484.**

424. Beispiele zur Herstellung von Harzkernseifen.

Zur Gewinnung von Harzkernseifen (auf Unterlauge) setzt man einem gewöhnlichen Talg-, Knochenfett-, Palmölansatz usw. Harz in der Menge von 30—120% zu, bewirkt den Verband zunächst mit etwa der Hälfte der nötigen Lauge, salzt aus und schleift evtl. Wesentlich ist bei der Herstellung dieser durch große Reinigungskraft, Schaumfähigkeit und Billigkeit ausgezeichneten Seifen, daß nur reinste Materialien verwendet werden; das Harz wird mit starker Lauge in der Weise verseift, daß man die Lauge portionenweise zugibt ohne das Harz einem Laugenüberschuß auszusetzen. Ferner ist es wichtig, die Harzkernseifen gut abzurichten, da sie bei überschüssigem Gehalt von Kochsalz und Soda zum Auswittern neigen.

Eine schwarze Harzkernseife (Bergmanns- oder Mansfelderseife) wird nach **Deite**, „Handbuch der Seifenfabrikation", Berlin 1906, 420, hergestellt durch Zusatz von 15—18 kg Goudron (Destillationsrückstand der Stearinfabrikation) zu einem normal gesottenen Seifenleim aus 270 kg Palmkernöl, 30 kg Talg, 60 kg Harz und 360 kg 25grädige Ätznatronlauge. Über Herstellung einer transparenten Harzkernseife siehe **ebd. S. 420.**

Die Herstellung dunkler Harzkernseifen beschreibt **A. Kleine** in **Seifens.-Ztg. 1913, 165.**

Zur Herstellung harter Seifen aus harzsaurem Natron setzt man nach **D. R. P. 45 960** 100 Tl. einer 40% Wasser enthaltenden Harzseife etwa 48 Tl. wasserfreies kohlensaures Natron zu, wodurch man auf der Unterlauge eine dickflüssige oder fast trockene, leicht abhebbare Seife erhält, die fast gar keinen Trockenverlust erleidet. Nach **D. R. P. 50 817** regelt man den Zusatz der wasserfreien Soda derart, daß sich ein hartes Hydrat des harzsauren Natriums bilden kann, indem man durch Erwärmen auf 80° und durch Hinzufügen von 5% Kochsalz die Bindung des

überschüssigen Wassers bewirkt. Das Verfahren ist auch bei der Fabrikation von Harzfettsäuren anwendbar, deren an Natron gebundene Säuren zu mehr als 50% aus Harzsäuren bestehen.

Zur Herstellung harter Harzseifen vermischt man je nach der gewünschten Qualität bis zu 100 kg Harz mit 130 kg Ammoniaksoda, 10—15 kg Glycerin, 10 kg Magnesia oder Dextrinmehl mit oder ohne Zusatz von 10 kg Benzin und 50—60 kg Natronwasserglas in trockenem Zustande, feuchtet an, mahlt und preßt. Man soll auf diese Weise, ohne kochen zu müssen, zu einem guten Seifenmaterial gelangen. **(D. R. P. 88 481.)**

Nach **Seifens.-Ztg. 1892, 161, 670** u. **702** besteht der Ansatz für eine gute Harzkernseife aus 200 kg Talg, verseift mit 40 kg etwa 130proz. Ätznatron, 12 kg Salz, 100 kg hellem Harz und 20 kg Cocosöl, verseift mit 24 kg Ätznatron.

Nach **D. R. P. 17 770** lassen sich gleiche Teile Fett und Harz mit 30grädiger Natronlauge nicht verseifen; es wird daher empfohlen, diesem Ansatz zur Herstellung billiger, harter und trockener Seifen im heißen Leim 2% krystallisierte Stearinsäure oder 3% Stearin zuzusetzen.

Über transparente Harzseife, ihre Herstellung und Kalkulation siehe **Seifens.-Ztg. 1892, 66.**

Ansätze für Teigseifen: 108 kg rohes Palmöl, 270 kg Harz, 135 kg Natronlauge (38°), 345 kg calc. Soda, 600 kg Wasser, 420 kg Wasserglas (38°). Oder: 110 kg Palmkernöl, 10 kg rohes Palmöl, 67 kg Harz, 96 kg Natronlauge (38°), 40 kg Wasserglas (38°), 130 kg Wasser, 116 kg calc. Soda. **(Seifens.-Ztg. 41, 972 u. 986.)**

Zur Herstellung gefüllter Harzseifen kann man von jeder gesottenen Harzkernseife ausgehen, doch stellt man sie meistens direkt als Leimseifen her und arbeitet fast ausnahmslos auf halbwarmem Wege und kaum kalt oder im Siedeprozeß. In **Seifens.-Ztg. 41, 972 u. 986** findet sich eine Anzahl von Vorschriften zur Herstellung dieser gefüllten Harzseifen, gefüllten Harzleimseifen und Teigseifen. So werden z. B. 320 Tl. Palmkernöl oder Palmkernölfettsäure und 40 Tl. Talg oder helles Knochenfett oder Talgol geschmolzen und mit 60 Tl. hellem, zerkleinertem Harz vermischt. Die Temperatur des Fett-Harzgemisches soll 75—80° betragen. Inzwischen werden in einem anderen Kessel 256 Tl. Ätznatronlauge (34°), 90 Tl. Wasserglas (38°) und 5 Tl. Salzwasser (18°) gemischt, auf 85—90° erhitzt, worauf man unter Rühren durch ein feines Sieb das heiße Fett-Harzgemisch zuschöpft. Die Heizung wird nun abgestellt und die Masse ca. 2 Stunden bis zum Verband stehen gelassen, während welcher Zeit man mehrere Male gut durchkrückt und in der Zwischenzeit den Kessel bedeckt, um unnötige Abkühlung zu vermeiden. Die Seife wird dann sofort geformt, in der Form so lange durchgekrückt, bis sie so weit abgekühlt ist, daß sich kein Fluß mehr ausbilden kann, und schließlich gepreßt.

Eine Harzkernseife mit 230% Ausbeute stellt man nach **Seifens.-Ztg. 1911, 795** her durch Verseifen eines geschmolzenen Gemenges von 300 kg Palmkernöl, 20 kg rohem Palmöl und 80 kg Harz mit 240 kg 38grädiger Ätznatronlauge, 200 kg Wasserglas, 40 kg 15grädiger Sodalösung und 40 kg 18grädiger Pottaschelösung bei 80°.

Bei Herstellung der Harzkernseifen, die auf Unterlauge gesotten werden, wird ferner auch, trotz seines üblen Geruches, der Fischtalg, das ist der stearinhaltige, durch Abpressen gewonnene Teil des Fischtranes, viel verwendet. Zur Herstellung einer gelben Kernseife erwärmt man z. B. 400 Tl. Fischtalg, 25 Tl. rohes Palmöl und 250 Tl. 12grädige Lauge bis zur guten Bindung, siedet dann weiter unter Zusatz 15grädiger Lauge lebhaft bis zur Verleimung, richtet dann durch Zugabe 20grädiger Lauge den klaren, schaumfreien Leim auf leichten Stich ab, fügt 50 Tl. Harz und 40 Tl. 20grädige Lauge zu und siedet bis der Harzleim näßt. Nach völliger Verseifung und Abrichtung wird bis zur erfolgten Trennung des Leimes in Wasser geweichtes Salz zugegeben, so lange, bis der Kern in schönen Platten siedet und im Handteller nicht schmiert, sondern Druck hat, worauf man die dunkle, gallertige Unterlauge abzieht, die Seife mit heller Unterlauge, von weißer Kernseife stammend, so lange siedet, bis ein dicker schaum- und schärfefreier Kern entsteht, um schließlich nach dem Absetzen die Masse in die Form zu schöpfen und gut zu bedecken. **(F. Eichbaum, Seifenfabr. 1886, 102).**

Geeignete Ansätze zur Herstellung von Wollfettseifen enthalten z. B. je 500 Tl. Harz und Walkfett, 1500 Tl. Wollfett und 1000 Tl. Knochenfett. Letzteres und das Walkfett werden zusammen vorgesotten (12—15grädige Lauge), worauf man die dunkle Unterlauge entfernt und nach Zugabe des Wollfettes mit (auf Wollfett berechnet) derselben Gewichtsmenge 22grädiger Lauge verseift. Zum Abrichten verwendet man ebenfalls starke Laugen bzw. überstreut zur Kürzung im Sommer mit etwas calcinierter Soda. Die Wollfettseifen werden durch Zusatz von rohem Palmöl wesentlich verbessert. Näheres in **Seifenfabr. 1885, 542.**

Über Herstellung einer Harzseife mit 100% Harz aus je 100% Fett, Harz und 37grädiger Natronlauge siehe **C. Deite, Seifens.-Ztg. 1898, 417.**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 855** erhält man eine Seife, die nur Harz enthält, durch Erhitzen von 100 kg Harz, 75 kg Kalilauge von 25° Bé oder 70 kg Natronlauge oder 80 kg Sodalösung von derselben Stärke. Der Harzseifenleim wird entweder eingedampft bzw. ausgesalzt oder verdünnt.

Eine schäumende, feste Seife ohne Fettsäure kann man durch Verseifen von 10 Tl. Harz mit 115 Tl. Soda und 3,5 Tl. Wasser und Mischen mit 70 Tl. Ton, 5 Tl. Soda und 10 Tl. Wasser herstellen. **(Kunststoffe 1916, 301.)**

Zur Herstellung einer fettfreien Harzseife aus rohem Terpentin werden 1000 Tl. des Balsams durch Dampf geschmolzen und mit 400 Tl. Ätzlauge von 33% Ätznatrongehalt und Kochsalz

gemischt. Die Operation geschieht in einer Blase, um das Terpentinöl überzudestillieren; die Harzseife schwimmt dann auf der konzentrierten Salzlösung und kann entweder für sich oder mit 33% Talg zusammengeschmolzen verbraucht werden. (**Dingl. Journ. 122, 240.**)

Zur Herstellung von Schellackseife besprengt man zerkleinerte Seife nach **Techn. Rundsch. 1911, 578** entweder mit 10—20proz. alkoholischer oder alkalischer Schellacklösung und piliert die Seife sodann oder man schmilzt 10 Tl. Cocosöl, verseift dieses langsam bei 35° mit 5 Tl. 38grädiger Natronlauge, setzt dann die alkoholische Schellacklösung hinzu, rührt bis die Masse bleistiftdick aufliegt und gießt in Holzformen.

Zur Reinigung von durch Kochen von zerkleinertem Holz mit Soda gewonnener Harzseife behandelt man den nach dem Kochprozeß beim Erkalten von der überstehenden Lauge getrennten lignosehaltigen Seifenschlamm in der Wärme mit Ätznatron, trennt die entstehenden großen Seifenflocken in Separatoren von der Lignoselösung, die zwecks Auskrystallisierung der Soda eingedampft und als Brikettbindemittel verwendet wird, und entfernt aus den Seifenflocken die noch in ihnen befindlichen, die Wäsche gelbfärbenden Lignosereste durch Behandlung mit geringen Mengen Natriumsuperoxyd. (**D. R. P. 314 445.**)

Zur Herstellung von Harzseifen behandelt man Coniferennadeln oder andere terpentinölhaltige Bestandteile gleichzeitig oder aufeinanderfolgend mit Alkalien und Natriumsuperoxyd oder -percarbonat oder einem anderen Oxydationsmittel, das quellend und aufschließend auf die Cellulose wirkt und die Verharzung fördert. Die Cellulosebestandteile können als Füllstoff in der bräunlichen, evtl. zu bleichenden Seife verbleiben. (**D. R. P. 317 344.**) — Vgl. **[409]**: Ölfruchtseifen.

425. Toiletteseifen allgemein.

Engelhardt, A., Handbuch der praktischen Toiletteseifenfabrikation. Wien und Leipzig 1888. — Deite, C., Handbuch der Parfümerie und Toiletteseifenfabrikation. Berlin. — Hauer, Die feineren Toiletteseifen. Weimar 1897. — Glahn, Die Fabrikation aller Haus-, Schmier-, Toilette- und medizinischen Seifen. Leipzig. — Wiltner, F., Die Fabrikation der Toiletteseifen und Seifenspezialitäten. Wien u. Leipzig 1920. — Schaal, J., Die moderne Toiletteseifenfabrikation. Augsburg 1912.

Vorschriften zur Herstellung der Toiletteseifen, zu ihrer Parfümierung und Färbung finden sich ebenso wie Rezepte zur Mischung der Wohlgerüche in den genannten Werken in sehr großer Zahl, siehe ferner z. B. **Seifens.-Ztg. 1892, 399; 1890, 191; 1912, 640** usw. Vgl. die Fabrikation der Toiletteseifen während der Kriegszeit und die Vorschriften zu ihrer Herstellung aus Cocosöl und Talg und zur Bereitung transparenter Glycerinseifen ohne Glycerinzusatz in **Seifens.-Ztg. 42, 116.**

Die Herstellung von hochprozentigen, den pilierten Seifen ähnlichen Produkten durch Pressen ist in **D. R. P. 355 937** geschützt.

Mitteilungen über gefüllte kaltgerührte Toiletteseifen finden sich in **Seifens.-Ztg. 1922, 747.**

Diese Seifen unterscheiden sich von den gewöhnlichen Produkten nur durch ihre Färbung und ihren Gehalt an Riechstoffen. Sie kommen in besonderer Form und Verpackung in den Handel. Das Grundmaterial ist eine aus reinstem Material hergestellte neutrale, farb- und geruchlose Natronseife mit recht hohem Wassergehalt, der die hohe Schaumkraft der Toiletteseife und den hohen Gewinn bedingt, den der Fabrikant bei Lieferung sonst guter Ware erzielt. Die Grundseife wird zunächst durch Umschmelzen, Aussalzen und Klarsieden gereinigt, wenn man es nicht vorzieht die reine Natronseife selbst herzustellen. Praktische Winke zum sachgemäßen Sieden pilierfähiger Grundseife zur Herstellung haltbarer Toiletteseifen bringt **J. Schaal in Seifenfabr. 34, 858.**

Die Toiletteseifen wurden früher im Kleinbetriebe von Drogisten usw. hergestellt, weil es sich meistens um kleine Mengen bestimmt gefärbter, geformter und parfümierter Seifen handelte. Da diese aber, wenn sie der Mode der Käufer Rechnung tragen, erheblich höheren Gewinn wie die für gewerbliche Zwecke dienenden Seifen einbringen, so befaßt sich schon seit längerer Zeit auch die Großindustrie mit ihrer Herstellung. Die Anforderungen, die an eine tadellose Toiletteseife gestellt werden, sind: Herstellung aus reinem Fett bzw. Öl, Ausschluß aller die Haut schädigenden Stoffe, also vor allem freien Alkalis, gutes Schäumen, angenehmer Geruch, hübsche Farbe und gute Ausstattung.

Die Toiletteseifen sind, abgesehen von vereinzelten, in weicher und flüssiger Form vorkommenden Seifen harte Kernseifen. Sie werden beispielsweise aus bestem Talg unter Zusatz von Cocosöl gesotten; vielfach reinigt man die Seife auch noch durch Umschmelzen. Die wertvollsten Toiletteseifen sind die pilierten. Eine Kernseife wird mittels Hobels in Späne übergeführt, diese werden getrocknet, wobei sie bis 18% Wasser verlieren. Die Späne werden auf der Piliermaschine durch mehrere Granitwalzen getrieben. Die zerquetschte Seifenmasse wird dann mit den geeigneten Riech- und Farbstoffen gemischt und abermals wiederholt durch die Piliermaschine durchgelassen. Die so vorbereitete Seifenmasse wird auf der Knet- und Formmaschine nochmals gut durchgeknetet und in Stücke geteilt, die in der Spindel- oder Hebelpresse mit beliebigem Preßkopf die gewünschte endgültige Form erhalten.

Eine wesentliche Vereinfachung und Beschleunigung der Fabrikation brachte ein Verfahren, das gestattet, die flüssige Seifenmasse unmittelbar zu trocknen und in feste Toiletteseife überzuführen. **(A. und E. des Cressonière.)**

In großer Menge wird Toiletteseife durch kalte Verseifung aus Cocosöl durch Verrühren mit der zur Bindung der Fettsäuren erforderlichen Menge starker Natronlauge hergestellt. Sie steht zwar in Güte den pilierten Seifen nach, zeichnet sich aber vor diesen durch einfachere Herstellung, billigeren Preis und gutes Schäumen aus.

Nach **J. Schaal** beruht die Ursache des Blasig-, Rissig- oder Schuppigwerdens der pilierten Seifen darauf, daß, abgesehen von der mangelhaften Eignung des Rohmateriales oder der Unbrauchbarkeit der Piliermaschine, die Grundseife entweder zu naß oder zu stark getrocknet oder zu stark verkürzt (versalzen) war. In **Seifens.-Ztg. 40, 98 ff.** bespricht Verfasser eingehend die Wege, die zur Vermeidung dieser Erscheinungen einzuschlagen sind.

Zum Färben der Toiletteseifen dienten früher Mineralfarben wie Ultramarin, Chromoxydgrün, Cadmiumgelb, Ocker, Terra di Siena, Zinnober u. dgl. Da die Teerfarbstoffe weit schöner, billiger und bequemer im Gebrauch und bei sachverständiger Auswahl genügend haltbar sind, haben sie die Anwendung der Mineralfarben stark zurückgedrängt. Gut geeignet sind u. a. Rhodamin, alle Eosine, Phloxine, Ponceaux u. dgl., Chinolingelb, Auramin, Mandarin, Naphtholgrün, Methylblau. **[412].**

Von Riechstoffen, die für Toiletteseifen meistens im Gemisch mit anderen benutzt werden, sind die gebräuchlichsten: Orient-Rosenrot, Bergamotteöl, Lavendelöl, Anisöl, Geraniumöl, Citronellaöl, Nelkenöl, Moschustinktur, Patchouliöl, künstliches Bittermandelöl, Cumarin usw. Färben und Parfümieren erfolgt durch Zumischen der Farb- bzw. Riechstoffe zu der Seifenmasse ehe sie erstarrt ist. **[413], [414].**

Nach **E. P. 159 088** setzt man Toiletteseifen 5—20% der Rückstände zu, die man beim Eindampfen der Käsereiabfallmolken erhält.

Um die Haut geschmeidig zu machen schlug **W. Clayton, Polyt. Zentr.-Bl. 1857, 418,** vor, 16 Tl. einer guten Toiletteseife 1—2 Tl. Wachs zuzusetzen.

Über Herstellung von 10% Bienen- oder Pflanzenwachs enthaltender Toiletteseife siehe auch **Polyt. Zentr.-Bl. 1857, 418.**

Um Toiletteseife beim Liegen auf feuchter Unterlage vor dem Aufweichen zu schützen, bzw. um ein Reklameetikett festzuhalten, überzieht man die Stücke ganz oder teilweise mit Paraffin. **(D. R. P. 159 098.)**

Zur Herstellung von Seifenstücken mit Umhüllungen läßt man die Seife in noch flüssigem Zustande in Pappschachteln oder Papierhülsen einfließen und in ihnen langsam erkalten, so daß die gewünschte Krystallbildung eintritt. Gefüllte Seifen gießt man je nach Art der Füllung bei niedriger Temperatur. **(D. R. P. 158 572.)**

Die bei Herstellung kaltgerührter Toiletteseife erhaltenen Abfälle lassen sich zu verschiedenen Seifen weiterverarbeiten. Siehe hierüber das folgende Kapitel u. **[416].**

426. Beispiele zur Herstellung von Toiletteseifen.

Zur Herstellung der kaltgerührten Cocosseifen verwendet man reines Cocosöl für sich oder im Gemenge mit Talg, Schweinefett oder Ricinusöl und verseift zur Erhöhung der Ausbeutung mit 35—36grädiger Lauge. Zahlreiche Vorschriften über ungefüllte und gefüllte Cocosseifen ebenso wie die Beschreibung der Anlage einer kleinen sachgemäß eingerichteten Toiletteseifenfabrik finden sich in **Seifens.-Ztg. 39, 195. — Vgl. ebd. Jhg. 1921, 1048 u. 1067.**

Ein vollwertiger Ersatz für die kaltgerührten Cocosseifen läßt sich erzielen, wenn man der Cocosölfettsäure 20% Neutralcocosöl zusetzt. Man bereitet eine Toiletteseife, die völlig neutral und transparent ist, etwa nach dem Ansatz 76 Tl. Cocosölfettsäure, 20 Tl. Cocosöl, 52 Tl. 50grädige Ätznatronlauge, 4 Tl. 38grädige Ätzkalilauge. **(Seifens.-Ztg. 42, 282 u. 306.)**

Beispiel für eine Toiletteseife auf warmem Wege (weiße Mandelseife): 35 Tl. Cocosöl, 20 Tl. Talg, 5 Tl. Schweinefett, 31 Tl. Natronlauge (36°), 5 Tl. Pottasche.

Beispiel für eine Toiletteseife auf kaltem Wege (Bittermandelseife): 50 Tl. Cocosöl, 25 Tl. Natronlauge (38°). Parfümiert in ersterem Falle mit 300 (100) g, im letzteren mit 60 (300) g Bergamotte- bzw. Bittermandelöl.

Zur Gewinnung einer sehr billigen Toiletteseife, verseift man nach **Schaals** Buch über Toiletteseifen (l. c.) 35 kg Cocosöl, 5 kg Talg und 2 kg Wollfett mit 20 kg 38grädiger Natronlauge bei 35°. Man parfümiert in üblicher Weise z. B. mit 400 g Perpineöl, 20 g Hyacinthin und 3—5 g künstlichem Moschus und färbt mit einer Lösung von 8 g Fliedersorte in 200 g heißem Wasser. Zur Herstellung einer noch billigeren Seife verseift man ein Gemenge von 20 kg Cocosöl, 300 g Parfüm und Farblösung bei etwa 30° mit 10,5 kg 38grädiger Natronlauge rührt, 3 kg Wasserglas, 1/2 kg Wasser, 7 kg 24grädige Pottaschelösung und 7 kg 20grädiges Salzwasser ein, parfümiert mit gleichen Teilen Citronella- und Cassiaöl und Safrol II, gibt die Masse in flache Formen und beläßt unbedeckt.

Für Toiletteseifen kommt die Oliddestillatfettsäure **[420]** nur in Betracht, wo Parfüm und Farbe keine Rolle spielen, z. B. bei der Herstellung brauner Windsorseife, zusammengesetzt aus: 50 kg Olidfettsäure (Destillat), 48 kg Ceyloncocosöl, 2 kg Ricinusöl, 45 kg Natronlauge von 38° Bé, 2 kg Kalilauge von 38° Bé, 80 g Brillantbraun, wasserlöslich, 200 g Lavendelöl,

150 g Kümmelöl, 100 g Fenchelöl, 50 g Cassiaöl, oder bei der Fabrikation dunkler Veilchenseife, zusammengesetzt aus: 70 kg Olidfettsäure-Destillat, 25 kg Ceyloncocosöl, 3 kg Palmöl, roh, 2 kg Ricinusöl, 45 kg Natronlauge, 36° Bé, 2,5 kg Kalilauge von 36° Bé, 15 kg Talkum, 800 g Mahagonibraun, öllöslich, 10 g Hausseifengelb, wasserlöslich, 150 g Spicköl, 100 g Terpineol, 50 g Nelkenöl, 50 g Cassiaöl. (**Seifens.-Ztg. 1909, 957.**) Vgl. **ebd. 1913, 257.**

Zur Fabrikation einer gelben Lanolinseife werden 3 kg Talg und Ceyloncocosöl geschmolzen, worauf man 6 kg Ricinusöl und 3 kg Füllung (bestehend aus 8 kg Chlorkalium, 8 kg Pottasche, 8 kg Krystallsoda, 16 kg Salz und 130 kg Wasser) zufügt. Nun rührt man nach und nach 80 kg gelbe Abfälle bei, die in ca. 3 Stunden in der Masse schmelzen. Ist die Schmelze zu dick geworden, so gibt man vorsichtig etwas kochendes Wasser zu. Die gutgelöste Seifenmasse wird nun mit 6,5 kg Lauge versetzt. Nach ca. $^3/_4$—1 Stunde müssen genommene Proben fest und geschmeidig sein und neutral reagieren, worauf man in die heiße Seifenmasse 2 kg Lanolin einrührt. Das Feuer wird nunmehr abgestellt, und man überläßt die Seife im bedeckten Kessel nochmaliger Selbsterhitzung, dann wird mit etwas Wachsgelb nachgefärbt und mit 200 g Lemongrasöl, 400 g Citronenöl und 200 g Nelkenöl parfümiert. (**F. Naffin, Seifens.-Ztg. 1910, 998 u. 1011.**)

Die bei der Herstellung der kaltgerührten Toiletteseifen resultierenden Abfälle lassen sich zu Leimseifen (Palmseifen aus weißen Cocosseifen und Anisseife aus gelben und rosa Anisseifenabfällen IIa), zu Seifenpulvern (Seifenextrakt aus Abfällen von Mosaik und allen anderen Farben von Cocosseifen II sowie Terpentin-Salmiakseifenpulver), zu billigen gelben und grünen Lanolinseifen II und schließlich zu besseren Fettseifen verarbeiten, wenn solche Abfälle von Cocosblumenseifen und englischen Seifen (Windsorseife) zur Verfügung stehen. Man schmilzt z. B. zur Herstellung einer weißen Palmseife 200 kg Abfälle weiß, von Cocosseifen IIa, 18 kg Pottasche, kalc., 18 kg Krystallsoda, 25 kg Salz, 250 kg Wasser in einem Kessel zusammen. Zeigt eine nach 3—4 Stunden Siedezeit genommene Probe genügend Druck, so läßt man noch einige Zeit stehen und entfernt dann das Feuer. Die Seife wird etwa 12 Stunden stehengelassen, durchgekrückt, mit 600 g Mirbanöl parfümiert, durch ein feinmaschiges Drahtsieb gerührt und geformt. Sie erstarrt in 24 Stunden vollständig.

Über Herstellung von Abfallseifen und Schmelzseifen aus ungefüllten und gefüllten Toiletteseifenabfällen ohne frischen Fettansatz mit Hilfe einer Füllungslösung und aus gefüllten Hausseifenabfällen mit Wasserglasfüllung, die man im frischen Ansatz verarbeitet, wobei allerdings hier die Füllung und im ersteren Falle das Parfüm der Toiletteseifenabfälle in die Unterlauge und damit verloren geht, siehe **Seifens.-Ztg. 48, 2.**

427. Transparente Glycerinseifen.

Es gibt drei verschiedene Wege zur Herstellung transparenter Glycerinseifen, da die Transparens entweder nur durch Alkohol oder durch diesen mit gewissen Lösungen oder durch letztere allein erzielt werden kann. Das Verfahren ohne Spiritus ist schwieriger und erfordert viele praktische Erfahrungen. Man muß vor allem von hellen, frischen Materialien ausgehen oder die Fette müssen vorher mit Salzwasser und Soda oder Natronlauge geläutert werden. Auch die Lauge soll höchst konzentriert, carbonatfrei und krystallklar sein.

Die Transparentseifen werden unter Zusatz von Spiritus meistens aus harten Natronseifen, zuweilen auch aus Kaliseifen hergestellt. Durch Auflösen pulverisierter, trockener Kernseife, wie sie zur Bereitung pilierter Seife dient, in Alkohol von 96°, in dem geeignete Teerfarbstoffe und Riechstoffe gelöst sind, wird nach dem Abdestillieren des Alkohols eine klare, durchsichtige Seife erhalten. Wenn die Oberfläche matt erscheint, so kann diesem Übelstande durch Abreiben mit Alkohol abgeholfen werden. Auch die mit großer Reklame vertriebene Pears Soap, wird in dieser oder sehr ähnlicher Weise dargestellt.

Glycerinseife wird u. a. durch Zumischen von Glycerin zur geschmolzenen Kernseife dargestellt, doch sind diese Seifen nie ganz transparent. Sehr glänzende, durchsichtige Glycerinseifen gewinnt man nach dem für Transparentseifen angeführten Verfahren in der Weise, daß man die erforderliche Menge Glycerin der alkoholischen Seifenlösung zukrückt und hierauf den Alkohol abdestilliert.

Durch direkte Verseifung wird eine billige Glycerinseife beispielsweise aus folgendem Ansatz gewonnen: 30 kg bester Rindertalg, 30 kg Ceyloncocosöl, 30 kg Natronlauge von 38—39° Bé, 12 kg Glycerin von 28° Bé, 30 kg Alkohol 92—96%. Die geschmolzenen Fette werden mit dem Glycerin zusammen im Wasserbad-Rührkessel unter öfterem Durchrühren auf etwa 38° erwärmt. Sodann setzt man das Rührwerk in Gang und gibt langsam die Lauge hinzu. Hat sich diese mit dem Fett vereinigt, so wird der Kessel zugedeckt und die Masse der Selbsterhitzung überlassen, bis sie klar ist. Nun kommt der gesamte Alkohol dazu und das Ganze wird nochmals erhitzt. Wenn die Masse vollkommen gelöst ist wird sie parfümiert und bei etwa 90° in eiserne Formen gebracht, damit sie schneller erstarrt.

Oder man verseift nach **Seifens.-Ztg. 1909, 886** 40 Tl. Cocosöl, 35 Tl. Hammeltalg und 35 Tl. Ricinusöl bei 65—75° mit 57 Tl. Natronlauge von 38° Bé, überläßt 2 Stunden sich selbst und füllt die klare verbundene Seifenmasse mit 15 Tl. Glycerin, 35 Tl. Zucker, 40 Tl. weichem Wasser, 5 Tl. Krystallsoda und 30 Tl. einer Füllmasse, bestehend aus 25 Tl. Zucker, je 15 Tl. Chlorkalium, Pottasche und Salz, 10 Tl. Krystallsoda und so viel Wasser, daß die kalte Lösung 22grädig wird.

Während des Füllens hält man die Temperatur auf 65—70°, läßt dann einige Stunden ruhen, parfümiert und formt bei 55—60°. Bei Verarbeitung von Pflanzentalg darf dieser Zusatz nicht zu hoch sein, da die Seife sonst spröde wird. Ein passender Ansatz besteht z. B. nach **Seifens.-Ztg. 1913, 588** aus 40 Tl. Rindstalg, 30 Tl. Pflanzentalg, 15 Tl. Erdnußöl und 15 Tl. Cocosöl.

Oder man verarbeitet nach **Seifens.-Ztg. 1911, 1395** folgende Ansätze. Mit Sprit und Glycerin: 34 kg Cochin-Cocosöl, $24^1/_2$ kg Stearin, $13^1/_2$ kg Ricinusöl, $41^1/_2$ kg 38grädige Ätznatronlauge, $32^1/_2$ kg Zucker in 27 kg Wasser, $4^1/_2$ kg Glycerin in $14^1/_2$ kg Sprit. Ohne Sprit, mit Glycerin: $32^1/_2$ kg Cochin-Cocosöl, 31 kg Stearin, 24 kg Ricinusöl, 13 kg Glycerin, $41^1/_2$ kg 38grädige Natronlauge, $2^1/_2$ kg Krystallsoda und 53 kg Füllung, bestehend aus 25 kg Pottasche, 15 kg Chlorkalium, 8 kg Krystallsoda, 30 kg Zucker und 200 kg Wasser. Ohne Sprit und ohne Glycerin: 38 kg Cochin-Cocosöl, 30 kg Stearin, 37 kg Ricinusöl, 54 kg 38grädige Ätznatronlauge, 5 kg Wasser. Bei Eintritt der Selbsterhitzung werden dem klaren Leim bei 90° eine Lösung von 30 kg Zucker in 32 kg Wasser, 10 kg gepulverte Krystallsoda und 10 kg Füllung beigegeben. Die Füllung besteht aus einer Lösung von 20 kg Zucker, 11 kg Pottasche und 12 kg Salz in 80 kg Wasser. Die 80—85° warme Seife wird evtl. korrigiert, gefärbt, parfümiert und bei 65° geformt.

Vorschriften zur Herstellung von Transparentseifen ohne Anwendung von Alkohol bringt auch **F. Wolff** in **Seifens.-Ztg. 47, 233.**

Eine transparente gutlösliche Seife, als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Apotheken- und Haushaltseifenpräparaten erhält man durch Mischung von 1000 Tl. Ricinusöl, 2500 Tl. Maisöl, 1450 Tl. Spiritus, 1025 Tl. Kalilauge, 1275 Tl. dest Wasser. Diese Mischung ergibt nach mehrtägigem Stehen das gewünschte Präparat. Für nichtmedizinische, für den Gebrauch im Haushalt usw. bestimmte Seifen kann das Maisöl durch das noch billigere Walöl ersetzt werden. Die Seife wird mit Campheröl parfümiert. **(Pharm. Ztg. 1912, 979.)**

Dunkle transparente Glycerinseifen nach Art der „Pears Soap" stellt man nach **Seifens.-Ztg. 1911, 527** aus folgendem Ansatz her: 150 kg Talg, 85 kg Ricinusöl, 140 kg Cocosöl, 189 kg 38grädiger Ätznatronlauge, 80 kg Glycerin und 180 l Zuckerlösung 1 : 1. Nach **S. 679** ist „Pears Soap" eine gesottene Kernseife, die mit Glycerin und Alkohol gelöst und nach Abdestillieren des Alkohols in Platten geschnitten ein Jahr gelagert wird, wodurch sie die Transparenz erhält. Obiger Ansatz wird zur Herstellung von Sonnenblumen-Glycerinseifen mit folgender Farb- und Riechstoffkomposition vereinigt: 100 g Braun Nr. 55, 400 g Braun Nr. 264, 20 g Transparentrot (Farben von Hessel), 2 g Geraniumöl (Bourbon), 1 g Perubalsam, 1 g Infusion Styrax (1 : 3), 1 g künstliches Bergamotteöl, 1 g Palmarosaöl, 300 g Vanillin, 100 g Heliotropin, 40 g Heiko-Narzisse.

Zur Herstellung transparenter Glycerinseifen ohne Ricinusöl verseift man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 1236** (siehe **S. 954**) je 30 kg Talg oder Talgol oder Kandelite und Cochin-Cocosöl mit 34 kg 35grädiger Natronlauge bei 60—70°, verkrückt nach Eintritt der Selbsterhitzung zur Erzeugung eines guten Verbandes, setzt 10 kg kalkfreies Glycerin, nach $^1/_2$ Stunde 80° heiße Zuckerlösung zu und klärt den dünnen Leim durch portionenweises Zugeben von 20 kg Alkohol, um schließlich die Seife bei 60° zu färben, zu parfümieren und zu formen.

Vorschriften zur Herstellung transparenter Glycerinseifen ohne Ricinusöl mit Zucker, Pottasche und Kochsalz als Füllung und Fettsäuren und Zuckerlösung bzw. Neutralfetten und Glycerin als Ansatz finden sich ferner in **Seifens.-Ztg. 42, 185.**

Nach einer alten Vorschrift (**G. Payne**, Erfinder der Glycerinseifen, **Dingl. Journ. 186, 160**) kocht man die fein verteilte Seife 8—10 Stunden lang mit Glycerin, zieht die klare Lösung sodann ab, gießt in Formen, läßt erstarren und arbeitet wie üblich auf. Vgl. **ebd. 177, 411.**

Zur Herstellung einer Glycerinseife mischt man einem erwärmten Gemenge von feinzerteilter Ölseife und gleichen Teilen Weingeist und Wasser nach Verflüchtigung des Weingeistes die erforderliche Menge Glycerin zu und rührt bis zum Erkalten der Masse. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 559.)**

Die für kosmetische Zwecke viel verwendeten flüssigen Glycerinseifen erhält man z. B. nach **H. Mann, S. 342**, aus 4,5 kg Cochincocosöl, 9 kg Olivenöl, 8,3 kg 40grädige Kalilauge, 3 l Wasser, 2,5 l Spiritus, 20 kg kalkfreiem Glycerin, 100 g Geraniumöl, 10 g Lavendelöl, 50 g Linalool und 25 g Terpineol.

Nach **Ernst Richter, Apoth.-Ztg. 1910, 167,** wird eine flüssige Glycerinseife hergestellt durch Verseifen von $4^1/_2$ kg Olivenöl mit 1,65 kg 47grädiger Kalilauge unter Zusatz von 3,85 kg Weingeist bei 80°. Man löst die Seife in einer Mischung von 1,5 kg Glycerin und 12,5 kg destilliertem Wasser, läßt erkalten und filtriert. Durch geeignete Parfümierung geben diese flüssigen Glycerinseifen viel verwendete Toilettenartikel.

Über die Anbringung von Reklameankündigungen in Transparentseifen, die bis zum Verbrauch der Seife erhalten bleiben, siehe **D. R. P. 242 909.**

In **D. R. P. 265 428** ist das Verfahren des Einbettens dünner bedruckter Etiketten aus Gelatine in Stücke durchsichtiger Seife beschrieben.

Zum Verkleben von Glycerinseifenstücken wendet man nach **Seifens.-Ztg. 1911, 168** konzentrierte Lösungen von Schellack, Kopal oder Harz in Spiritus an, auch eine Kautschukbenzinlösung ist verwendbar.

428. Einige Seife-Handelsmarken.

Über englische Exportseifen, die für die Kolonien nur etwa 40% Reinseife enthalten, mit einem Ansatz aus je 50 Tl. Cocos- und Erdnußöl und Natronlauge von 38° Bé, 104 Tl. Wasserglas (38°) und 45 Tl. Pottaschelösung (25°) oder eine noch schlechtere Seife aus 100 Tl. Palmkernöl, 50 Tl. Natronlauge, 520 Tl. Wasserglas und 220 Tl. Pottaschelösung (derselben Stärken) mit nur 16,82% Reinseifengehalt siehe **J. Davidsohn, Seifenfabr. 35, 814.**

Die früher sehr beliebte Old-Brown-Violett-Soap-Toiletteseife ist nach folgendem Ansatz herzustellen: 8 kg Talg, 16 kg Ceyloncocosöl, 12 kg Ricinusöl, 2 kg Lagos-Palmöl, 7 kg Füllung, 150 kg Abfälle besserer Qualität, 10 g Rot S. W., 900—1000 g Zuckercouleur (beide zusammen in heißem Wasser zu lösen), 10 g Moschus, künstlich, 100 g Sassafrasöl, 250 g Bergamotteöl, 700 g Lavendelöl, 250 g süßes Pomeranzenöl, 100 g Grisolette pour Savon, 600 g Storax liqu. filtriert, 500 g Infus. Perubalsam 40 : 100. **(F. Naffin, Seifens.-Ztg. 1910, 998 u. 1011.)**

Zur Darstellung der Windsor-Toilettenseife werden 40 Tl. reiner, weißer, nicht mit Säure geschmolzener Talg und 15—20 Tl. Olivenöl anfangs mit 10grädiger, reiner Natronlauge, und wenn die Vereinigung erfolgt ist, mit 15-, zuletzt mit 20grädiger Lauge verseift; nach dem Klarsieden bleibt die Seife 6—8 Stunden im Kessel stehen, damit sie sich von der Lauge absondert; sie wird zuletzt in eine flache Form gebracht. Parfümiert wird die fertige Seife mit einer Mischung von 20 Tl. Kümmelöl, 12 Tl. Bergamottöl, 6 Tl. Lavendelöl, 2 Tl. spanisch Hopfenöl und 6 Tl. Thymianöl, gefärbt wird mit Caramel. **(Dingl. Journ. 135, 237.)**

Der Fettansatz für die im vorstehenden Kapitel schon erwähnte Pears Soap besteht nach einer andern Angabe aus 100 Tl Talg und 25 Tl. Harz, jener der Sunlightseife aus 15% Talg, 25% Kern- oder Cocosöl, 60% Erdnußöl und 20 Tl. Harz. **(K. Braun, Seifenfabr. 34, 1247 bzw. 1317.)**

Die Herstellung der „Sunlightseife" ist in **Seifens.-Ztg. 1899, 850** beschrieben. Es kann hier nur erwähnt werden, daß der Ansatz aus 1000 kg Talg, 1000 kg Knochenfett, 500 kg Kern- oder Cocosöl und 375 kg hellem Harz besteht.

Eine andere Vorschrift zur Herstellung eines der Sunlightseife gleichenden, aber gefüllten Seifenproduktes findet sich in **Seifens.-Ztg. 1912, 392.**

Nach **J. Kochs** ist Sunlightseife eine fast neutrale Harzkernseife, die 12% Harz enthält und frei von fremdartigen Zusätzen ist. **(Apoth.-Ztg. 1906, 17.)**

Die „Sinclairsche Kaltwasserseife" ist nach **P. Jeserich, Seifens.-Ztg. 1883, 494, 531 u. 554** eine mit Wasserglas und überschüssiger Soda versetzte Harzseife, die 23,82% Harz, 50,18% Fettsäuren, 8,53% Natron, 1,06% unlösliche Kieselsäure, 0,05% Kalk, 0,28% Chlornatrium, 0,30% schwefelsaures Natron und 15,25% Wasser enthält. Man stellt ein ähnliches Produkt (häufig, speziell in Deutschland, unter Zusatz von 4—5% venetianischem Terpentin) nach **F. Eichbaum, Seifens.-Ztg. 1893, 814,** z. B. her durch Verseifen von 300 kg Cocosöl, 40 kg Talg, 10 kg rohem Palmöl und 150 kg hellem Harz, mit 250 kg 36grädiger Ätznatronlauge unter Zusatz von 20 kg 30grädiger Pottasche und 15 kg 38grädiger Natronwasserglaslösung (Verseifungstemperatur etwa 85°). Weitere Ansätze und die näheren Angaben über die Herstellung der Seife finden sich in der zitierten Arbeit.

Zur Nachahmung der Toiletteseife von Roger & Gallet verarbeitet man 85 Tl. einer Palmölseife mit 10 Tl. Kalicocosseife und setzt vor dem Pilieren 5 Tl. Wollfett zu. **(K. Braun, Seifenfabr. 34, 1229.)**

Die Seife von Piver mit 95,24% Reingehalt dürfte aus Talg mit etwa 10% Cocos- oder Kernöl bereitet sein, jene von Pinaud (Reinseifengehalt 88,57%) besteht aus einem Ansatz von 80% Talg und 20% Cocos- oder Kernöl und ähnlich ist auch die mit Zucker und Stärke gefüllte, ebenfalls sehr wasserarme Seife von Maubert zusammengesetzt. Zur Herstellung der Glycerinseife von Struve werden 40 kg Talg, 40 kg Schweinefett und 20 kg Cochin-Cocosöl gemeinschaftlich mit einer Mischung von 45 kg Natronlauge und 5 kg Kalilauge von 40° Bé auf kaltem Wege verseift. Dieser Seife setzt man 6 kg Glycerin zu und ferner $1^1/_4$ kg Portugalöl, $1^1/_3$ kg Bergamottöl, 300 g Bittermandelöl und 200 g Vetiveröl. **(K. Braun, Seifenfabr. 35, 637.)**

Eiergelb-Toiletteseife nach **Dingl. Journ. 120, 148:** Es wird Eieröl (durch Auspressen von vorsichtig eingedampftem Eigelb erhalten) mit Kali verseift. Zu 16 Tl. trockenem Eigelb wird 1 Tl. des verseiften Eieröles neben wenig Stärkemehl hinzugesetzt; das Ganze wird parfümiert. Die so erhaltene Seife erteilt der Haut eine ausgezeichnete Zartheit.

Eine zum Waschen mit Seewasser geeignete, auf Dampfern verwendete Seife besteht nach **G. Maue** aus einem kalt gerührten Ansatz von Cocosfett und überschüssiger Natronlauge. Die Seife enthält Kochsalz als Füllstoff und als Wasserenthärtungssalz außer Soda noch Pottasche. **(Pharm. Ztg. 58, 471.)**

Zur Herstellung der Schichtschen festen Kali- und Kalinatronseife läßt man nach **D. R. P. 73 602** das Fett in dünnem Strahle in 50grädige 135° heiße Kalilauge einfließen, während man zu gleicher Zeit noch Wärme zuführt, um Abkühlung zu vermeiden. Wenn die Hälfte oder zwei Drittel des Fettes eingetragen sind, hört man mit der weiteren Wärmezufuhr auf und trägt den Rest des Fettes unter Ausnützung der genügend hohen Reaktionswärme weiter ein. Dann wird wie üblich aufgearbeitet.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 795** erhält man „Flammers Seife", eine hellgelbe Sparkernseife, durch Versieden eines Ansatzes aus 50—60% Palmkernöl, 25—30% Cottonöl, Erdnußöl oder Talg und 15—20% hellem Harz, in üblicher Weise auf Leimniederschlag.

Elfenbeinseife erhält man nach **Seifens.-Ztg. 1911, 424** durch Verseifen von 80 kg Palmkernöl und 20 kg Talg, mit 50 kg 38grädiger Lauge bei 70—80°. Man prüft die Abrichtung und rührt 30—50 kg einer Füllung hinzu, die aus einer wässerigen Lösung von 20 kg Pottasche, 12 kg Salz und 5 kg Krystallsoda in 180 l Wasser besteht.

Eine sehr billige Bittermandelölseife erhält man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 248** durch Verseifen eines Gemenges von 50 kg Ceyloncocosöl und 20 kg Talkum mit 25 kg 38grädiger Ätznatronlauge bei 35°; man füllt mit einem Gemenge von 12 kg Wasserglas und 40 kg einer Zuckerfüllung, die aus 50 kg Pottasche, 36 kg Salz und 42 kg Zucker, gelöst in 250 l heißem Wasser, besteht, rührt 3 kg 38grädige Kalilauge ein, parfümiert mit 150 g künstlichem Bittermandelöl und bringt in die Form, die nur ganz leicht bedeckt wird.

Eine billige Puppentoiletteseife erhält man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 78** durch Verseifen von 300 kg Ceyloncocosöl oder Palmkernöl und 30 kg Talg mit 320 kg 25grädiger Ätznatronlauge bei 75—80°. Der klare, spinnende Leim wird dann genau neutralisiert und mit je 200 kg 27grädiger Pottaschelösung bzw. 24grädigem Salzwasser vermehrt, worauf man die dünne Seife partienweise färbt, parfümiert und in Formen gießt.

429. Schwimmseifen.

Die primitivste Art der Herstellung schwimmender Seifen war durch **D. R. P. 4357** geschützt, nach dessen Angaben man passende Korkstücke oder kleine Hohlräume in die Seife einpreßte.

Zur Herstellung von Schwimmseife durchsetzt man die Seifenmasse in der Weise mit sehr feinen, spezifisch leichten Fasern, wie Kapok oder Geflügelfederfahnen, daß man das Material mittels eines schwachen Luftstromes in eine Haube bläst, die den den Seifensud enthaltenden Kessel abschließt. **(D. R. P. 316 722.)**

Eine auf dem Wasser schwimmende Seife ohne Hohlräume wird nach **A. P. 888 360** aus geschmolzenem Harz durch Verseifung mit 42grädiger Natronlauge bei 62° erhalten. Die sandige Harzmasse verkocht man etwa 1 Stunde gelinde mit verseifter Kakaobutter, läßt die Masse in flachen Gefäßen abkühlen und vermischt den obenauf schwimmenden, starren Kuchen mit heißer Seifenlösung.

Kernschwimmseife wird nach **D. R. P. 16 480** durch Verseifung von 210 kg Cocosöl, 15 kg gebleichtem Palmöl, 25 kg Harz, 50 kg Olivenöl und 60 kg Talg mit etwa 180 kg zunächst schwächerer und dann etwa 40grädiger Natronlauge hergestellt. Dem Leim werden dann 200 kg Flohsamen beigemengt, man kocht weiter, verrührt kurz vor dem Ausgießen mit gepulvertem, doppelt kohlensaurem Natron und erhält so eine durch die entweichende Kohlensäure mit Hohlräumen durchsetzte auf dem Wasser schwimmende Seife.

Zur Herstellung einer anderen Schwimmseife verrührt man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 415** 88 kg Cocosöl bei etwa 50° mit 43 kg 38grädiger Ätznatronlauge und 2 kg 29grädiger Kalilauge, bedeckt den Kessel und füllt die Seife nach Eintritt der Selbsterhitzung mit 80 kg heißem Wasser und 20 kg 20grädiger Chlorkaliumlösung, dann wird die erhaltene dünne Leimseife nach dem Abkühlen geschlagen, worauf man den steifen Schaum in Form bringt, ein Leinentuch und einen Deckel auflegt und diesen mit Gewichten und Steinen beschwert.

Über ein Verfahren zur Herstellung von Schaumseife durch Eindrücken von Preßluft in den Seifenleim siehe **D. R. P. 183 678.**

Nach **Ö. P. Anm. 2778/06** werden Schwimmseifen hergestellt durch Zugabe eines sauerstoffabgebenden Körpers zu einem auf kaltem Wege verseifbaren Gemenge von Fett und Lauge. Die Gasentwicklung tritt zum größten Teil erst während der Selbsterhitzung der Seifenmasse, also kurz vor ihrem Festwerden, ein, so daß die entstandenen Poren, die die Ursache der Schwimmfähigkeit der Seifen sind, sich nicht wieder mit Seifenmasse füllen können.

Über Gewinnung von Schwimmseifen durch Einführung von Sauerstoff in den Seifenleim siehe auch **D. R. P. 246 479.**

Die französische Schwimmseife von Charles Morel besteht aus 75% Olein und 25% Cocos- oder Kernöl und hat einen Gehalt von 78,73% Reinseife. Die englische Badeseife von Atkinson wird aus 75% Palmöl und 25% Knochen- oder Schweinefett mit 92,62% Reinseifengehalt gewonnen, eine italienische Seife aus einem ähnlichen Ansatz enthielt nach **K. Braun** nur 65,81% Reinseife. **(Seifenfabr. 35, 889.)**

Die amerikanischen schwimmenden Seifen (Floating soap) sind nicht wie die europäischen Toiletteseifen nach dem halbkalten Verfahren durch Schaumigschlagen der mit Wasser verdünnten Seifen gewonnene Produkte, sondern geronnene Seifen, die Luft einschließen und deshalb leichter als Wasser sind. Als Ausgangsmaterial verwendet man in Amerika ein Gemenge von 50% Talg, 25% Cocosnußöl und 25% eines milden weißen Fettes, das man verseift, worauf ausgesalzen, gewaschen, wieder gesalzen, mit starker Lauge behandelt, gewaschen und stark ausgesalzen wird. Man mischt dann die Seifenmasse durch Rühren so lange mit Luft, bis eine in Wasser geworfene Probe schnell an die Oberfläche steigt und mit etwa zwei Drittel ihres Volumens aus dem Wasser herausragt. Die Seife, die nicht mehr als 0,025% freies Alkali enthalten soll, wird kurz vor dem Formen parfümiert; man läßt sie langsam bei 24° abkühlen, preßt nicht zu früh, da die Seife sonst stark zusammenschrumpft und schwerer wird, und verarbeitet den im Kessel

zurückgebliebenen Leim, wenn die Schwimmseife tadellos weiß sein soll, vorteilhaft auf weiße Kernseife. **(E. Schuck, Seifens.-Ztg. 42, 410.)** Vgl. **Schanz, D. Parf.-Ztg. 2, 325.**

Ein Verfahren zur Herstellung von Seifenkörpern mit durchgehendem, an ihrer Drehachse angreifendem Griff aus Holz oder einem anderen reibfesten Stoff ist in **D. R. P. 316 721** beschrieben.

Leim- und Schmierseifen, flüssige und Pulverseifen.

430. Leimseifen allgemein, Gewinnung aus ölhaltigen Bleicherden.

Über Herstellung von leichtpreßbaren gefüllten Leimseifen, von Sand- und Bimssteinseifen und von Eschweger Seifen aus gesottenen weißen Kernseifen bzw. aus ihrem ausgesalzenen Kern siehe **Seifens.-Ztg. 42, 885.**

Über Herstellung gefüllter Riegelseifen, und zwar der Leimseifen mit 250% Ausbeute, als Ersatz für Kernseifen siehe **Seifens.-Ztg. 42, 700.**

Leimseifen enthalten die ganze Menge des bei Verseifung der Fette abgespaltenen Glycerins und sind stark wasserhaltig; sie sind glatt oder zeigen geringe Kern- und Flußbildung, die durch Zusatz färbender Stoffe stärker sichtbar gemacht wird.

Zur Herstellung von Leimseifen dienen als Grundlage Cocosöl und Palmkernöl, die eine Mitverarbeitung anderer Fette gestatten und Seifen ergeben, die eine sehr hohe Aufnahmefähigkeit für Kochsalz- und Sodalösungen besitzen, so daß Leimseifen in Ausbeuten von 180 bis über 1000% gewonnen werden können. Harzzusatz ist nur dann angezeigt, wenn die mit Palmöl gefärbten Leimseifen vor dem Ausbleichen geschützt werden sollen, ebenso Wasserglaszusatz nur als Marmorbildner in den sog. Mottledseifen.

Bei der Fabrikation von Cocosseifen auf kaltem Wege soll ein Cocosöl, das viel freie Fettsäuren enthält, überhaupt nicht verwendet werden, obwohl man für billigere Ware die Fettsäuren immerhin mit konzentrierter Pottaschelösung neutralisieren kann. Jedenfalls enthält kalt gerührte Cocosseife stets 10—12% unverseiftes Fett, das ihm Glätte und Geschmeidigkeit verleiht. **(Weber, Seifens.-Ztg. 1921, 2 u. 22.)**

Im Gegensatz zu den Kernseifen kann man Leimseifen aus Fettsäuren nicht mit wesentlich eingeschränkten Mengen kaustischer Laugen bereiten. Gutleimige Leimseifen erzielt man, wenn man auf je 100 Tl. Ätznatron 25 Tl. calcinierte Soda verwendet und weitere Füllmittel, besonders Harz, aber auch Kochsalzlösung vermeidet, letztere besonders dann, wenn man im eigentlichen Ansatz geringe Mengen von Cocos- oder Kernölfettsäuren verwenden will. **(Seifenfabr. 35, 587.)**

Während des Krieges versuchte man das fehlende Cocosöl durch Talg, Schmalz, Ricinusöl, Erdnußöl vor allem aber durch Abfallfette der Margarinefabrikation und durch Talgolprodukte zu ersetzen. Doch gelingt dies, sogar mit Talgolprodukten, die wegen ihrer weißen Farbe zu ungefärbten Seifen führen, nur bis zu etwa 50—60%, und auch dann lassen sich diese Ersatzprodukte nicht in dem Maße füllen wie reine Cocosseifen. Es empfiehlt sich, diese Seifen ohne Füllung, zur Erzielung leichteren Schäumens nicht mit Natronlauge allein, sondern im Gemenge mit Kalilauge zu erzeugen. In **Seifenfabr. 24, 1158** bringt **J. Schaal** einige Beispiele von Ansätzen und erörtert die anzuwendenden Arbeitsweisen.

Zur Bereitung von Cocos- und hochgefüllten Leimseifen verarbeitete man während des Krieges, wenn eine Fettspaltungsanlage nicht vorhanden war, ältere Bestände an Cocosöl auf Seifenkern, der bei einer Ausbeute von 155% als Grundlage zur Herstellung von ungefüllten oder gefüllten Toilettenseifen dient, wobei in letzteren ein Teil des Cocosöles durch Kalk ersetzt ist, und verkaufte die Unterlauge mit einem Gehalt von 6—8% Glycerin. In **Seifens.-Ztg. 42, 677** findet sich eine Anzahl von Vorschriften zur Herstellung solcher Seifen mit bis zu 1710% Ausbeute,

Zur Vermehrung der Leimseifen verwendet man in erster Linie Wasserglas neben Pottasche (nicht aber Soda), Kaliumchlorid und Salz. Auch die halbwarm gewonnenen Seifen werden besser nicht mit Soda verarbeitet, da diese die Haltbarkeit und die Höhe der Ausbeute beeinträchtigen. Übermäßig viel kohlensaure Salze wirken überhaupt, auch in Schmierseifen, ebenso schädigend wie ein Überschuß an Alkali. Das Verhältnis zwischen Salz- und Pottaschelösung hängt vom Verwendungszweck der Seife, von der gewünschten Ausbeute und schließlich davon ab, ob die Seife beschlagfrei bleiben soll. Zahlreiche Vorschriften und Arbeitsverfahren für die Herstellung von Leimseifen finden sich in **Seifenfabr. 32, 211, 235 u. 257.** Vgl. **ebd. 1913, 895 u. 918.**

In Betrieben, in denen die Extraktion gebrauchter ölhaltiger Abfälle, besonders gebrauchter Bleicherden nicht durchführbar ist, arbeitet man mit Dampf, und zwar am rentabelsten in der Weise, daß man die Rückstände zur Bereitung von Leimseifen aller Art mitverwendet, wenn auf die Farbe des Produktes kein besonderer Wert gelegt wird. Man siedet also die verbrauchte Erde mit (auf Öl berechnet) 3% 25grädiger Carbonatlösung durch direktes Dampfeinleiten, fügt dann die berechnete Menge 38—40grädige Natronlauge hinzu und versetzt, sowie der entstandene dünne Leim zu steigen beginnt, unter stetem Weitersieden sofort mit 23—24grädigem Salzwasser, läßt den Kern sich absetzen und trennt ihn von der Unterlauge bzw. der Erde. Um die Kosten weiter zu reduzieren kann man die kaustische Lauge in geringerer Menge anwenden und zu Anfang statt Wasser die Unterlaugen der Fabrikation anderer Seifen zusetzen, wodurch auch an Salzwasser gespart wird. **(Seifens.-Ztg. 1909, 468.)**

431. Beispiele zur Herstellung von Leim-(Mottlet-, Faß-)seifen.

Zur Gewinnung einer Leimseife mit den Eigenschaften einer abgesetzten Kernseife setzt man dem Fettansatz Kochsalz, Soda, Pottasche oder ein anderes lösliches Alkalisalz zu (verarbeitet also z. B. 300 Tl. Palmkernöl, 100 Tl. Cottonöl und 4 Tl. calcinierte Soda, gelöst in 20 Tl. heißem Wasser) und verseift während $^1/_2$—2 Stunden mit 38—40grädiger Ätznatronlauge. Die Ausbeute beträgt 153 Tl. auf 100 Tl. Fettansatz. **(D. R. P. 140 846.)**

Nach **D. R. P. 38 457** verseift man zur Herstellung einer neutralen Seife 1 kg Cocosöl mit 0,5 kg Natronlauge vom spez. Gewicht 1,38 bei 32°, setzt nach einigem Fortschreiten des Verseifungsprozesses 3 l destilliertes Wasser zu, erwärmt auf dem Dampfbade und fügt so lange kleine Portionen von sulfoleinsaurem Ammoniak hinzu, als noch Ammoniak entweicht.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 746** erhält man eine kaltgerührte, gefüllte Waschseife durch Verseifen von 70 kg Palmkernöl oder Cocosöl und 30 kg Talg, Schweinefett oder Erdnußöl mit einer Mischung von 55 kg 38grädiger Ätznatronlauge, 40 kg Wasserglas und 3 kg 32grädiger Pottaschelösung bei 40°.

Vorschriften zur Herstellung kaltgerührter Cocosseifen finden sich in **Seifens.-Ztg. 1921, 1048.**

Es sei erwähnt, daß das Sojabohnenöl sich ebensowenig wie das Cottonöl auf kaltem Wege verseifen läßt, und daß die erhaltenen Seifen sich auch schwer füllen lassen; besonders ungeeignet sind diese Öle nach **Seifens.-Ztg. 1912, 525** zur Gewinnung von Natronseifen.

Über Herstellung kaltgerührter Cocosseifen aus einem Ansatz von 95 kg Cocosöl, $6^1/_2$ kg Ricinusöl, 55 kg 36grädige Ätznatronlauge, der nötigen Farbstoff- und Riechmittelmenge mit einer Füllung von 35 kg Salz, 52 kg calcinierter Pottasche, 40 kg Zucker und 250 l Wasser siehe **Seifens.-Ztg. 1912, 195.**

Die Eschweger III oder Mottledseifen sind marmorierte Produkte, die in einer Ausbeute bis zu 700% erhalten werden (die besten Sorten sind von geübten Siedern in 250% Ausbeute herstellbar), sie sind daher keine Kern- sondern Leimseifen.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 201** werden marmorierte Seifen (Mottledseifen) aus Palmkernöl und Cocosöl und ihren Fettsäuren nebst Abfallcocosöl, Talg, Schweinefett, Erdnußöl usw. hergestellt. Beispiel einer Mottledseife mit 250% Ausbeute: 80 Tl. Palmkernölfettsäure, 20 Tl. Talgfettsäure, 98 Tl. 25grädige Ätznatronlauge, 28 Tl. 35grädige Pottaschelösung, 32 Tl. 22grädiges Salzwasser, 7 Tl. Farblösung werden verseift; die Farblösung wird erhalten durch Mischen von $1^1/_2$ Tl. 25grädige Natronlauge, $2^1/_2$ Tl. Wasser, $2^1/_2$ Tl. Wasserglas und $^1/_2$ Tl. Farbe (Ultramarin, Eschwegerrot, Frankfurterschwarz). Beispiel einer solchen Seife mit 600% Ausbeute: 100 Tl. Palmkernölfettsäure, 125 Tl. Natronlauge (20grädig), 140 Tl. Pottaschelösung (20grädig), 80 Tl. Chlorkaliumlösung (15grädig), 165 Tl. Salzwasser (22grädig), 18 Tl. Farbstofflösung.

Weitere Vorschriften zur Herstellung von Mottledseifen mit 500% Ausbeute finden sich auch in **Seifens.-Ztg. 1912, 199.**

Zur Herstellung einer hochgefüllten Leimseife werden 200 kg Palmkernöl, 25 kg Talg und 25 kg helles Harz geschmolzen, gesiebt und auf 70° erhitzt, worauf man eine Lösung aus 212 kg 34grädiger Natronlauge, $37^1/_2$ kg Pottaschelösung, 38grädig, $37^1/_2$ kg 25grädigem Salzwasser und eine weitere Mischung von $12^1/_2$ kg Natronwasserglas und $3^1/_2$ kg Natronlauge, 28grädig, unter gründlichem Krücken zugibt und den Verband abwartet. Die Seife kann mit folgenden Mischungen parfümiert werden: Billige Qualität: 1200 g Citronellöl, 1200 g Safrol, 600 g Kümmelöl, 400 g Fenchelöl (auf 350 kg Seife 150 g). Bessere Qualität: 1200 g Citronellöl, 1800 g Safrol, 600 g Cassiaöl, 500 g Fenchelöl, 500 g Bergamottöl, 300 g Petitgrainöl, 200 g Sandelholzöl (auf 300 kg Seife 150 g). **(E. Heydenbluth, Seifenfabr. 1918, 80.)**

Zur Herstellung einer Faßseife mit nur 8% Fettgehalt werden 100 kg helles Knochenfett und 200 kg Schmalzfett mit 30 kg Wasser unter allmählichem Hinzufügen von 320 kg 20grädiger Ätznatronlauge zu einem klaren Leim verseift, den man mehrere Stunden sieden läßt, auf guten Stich abrichtet und vorsichtig mit so viel Salzwasser von 24° Bé trennt, daß ein flüssiger Kern entsteht, der die Unterlauge völlig abscheidet. Nach einstündiger Ruhe schöpft man den Kern in einen anderen Kessel, in dem sich ein Gemisch von 130 kg 38grädiger Ätznatronlauge, 95 kg calcinierter Soda und 3000 kg Wasser befindet. Man läßt den nun entstehenden dünnen Seifenleim einige Zeit kochen und dann erkalten. **(Seifens.-Ztg. 42, 1037.)**

Gefüllte Harzleimseife: 340 Tl. Cocos- oder rohes Palmkernöl, 60 Tl. rohes Palmöl, 100 Tl. Harz, 500 Tl. Natronlauge (24°), 300 Tl. Pottaschelösung (30°), 200 Tl. Sodalösung (20°), 400 Tl. Salzwasser. Das geschmolzene Fett-Harzgemisch wird bei 90° mit der Lauge verrührt; der Verband tritt nach kurzer Zeit ein, worauf man die Füllungen zusetzt. Wenn eine Probe bezüglich Griff und Festigkeit zufriedenstellend ausfällt, wird der Kessel bedeckt, damit der gebildete Oberflächenschaum vergeht, worauf man die dünne Seife formt. Weitere Angaben finden sich in **Seifens.-Ztg. 41, 972 u. 986.**

Über Herstellung von Harzleimseife z. B. aus 150% Talg, 150% gebleichtem Palmöl, 300% Kernöl und 120% hellem Harz siehe **Seifens.-Ztg. 1892, 286 u. 319.**

Die in Griechenland, Türkei und Kleinasien viel verwendete Giritseife ist eine Leimseife von 300—330% Ausbeute, die mit einer teigigen, fettreichen, aus Knochen und Flechsen durch Maceration mit Natronlauge gewonnenen Knochenmasse gefüllt ist. **(Seifens.-Ztg. 1906, 735.)**

432. Allgemeines über Schmierseifen. Grundvorschrift.

Deutschl. Schmierseife u. a. $^1/_2$ 1914 E.: 8548; A.: 28206 dz.

Alles Wissenswerte über Schmierseifen findet sich in einer Aufsatzfolge in **Seifens.-Ztg. 1912,** beginnend **S. 1231:** „Aus der Praxis der Schmierseifenfabrikation." Wichtig sind die Hinweise auf die Herstellung von weißen ungefüllten Schmierseifen (Silberseifen) aus Neutralfetten, das Bleichen mit Chlor und anderen Chemikalien, die Fabrikation der heute überwiegend aus Bohnenöl- und Talgfettsäuren hergestellten Naturkernseifen und schließlich auf die Erzeugung der hellen, glatten Krystallseifen, die aus Neutralfetten hergestellt und mit mehr oder weniger Füllung versehen werden.

Über weiße Natronschmierseifen findet sich ein Bericht in **Seifens.-Ztg. 1922, 623.**

Die weichen, salbenartigen, wasserreichen Schmierseifen wurden früher aus Öl und Pottaschelauge gewonnen, während die moderne Schmierseifenfabrikation außer Lein-, Rüb-, Baumwollsaat-, Mais- und Sesamöl auch Talg, Palmöl, Schweinefett usw. als Ausgangsmaterialien benützt und sich zur Verseifung fast ausschließlich der Staßfurter Abraumsalze bedient. Man unterscheidet: transparente Schmierseifen (grüne oder schwarze Seife, Glycerinschmierseife usw.), ferner Naturkornseifen, die körnige Ausscheidungen in transparentem Grunde zeigen, und schließlich undurchsichtige Seifen, die gelblich oder gelblich-weiß gefärbt und unter dem Namen Silberseife, Schälseife, glatte Elainseife usw. bekannt sind.

Man erzeugt die Kali- oder Schmierseifen durch Verseifen von Ölen wie Tran, Leinöl, Hanföl mittels Kalilauge, meistens unter Zusatz von Natronlauge. Die billigen Sorten enthalten oft größere Mengen Harzseife und Füllmittel, wie Ton, Stärkemehl, deren Zusatz als Verfälschung aufzufassen ist. Die grüne Schmierseife verdankt ihre Farbe dem Hanföl; da dieses des Preises wegen nicht verwendet wird, färbt man die gelbe Leinölseife mit Indigo oder Ultramarin grün. Der Wassergehalt der Schmierseifen soll 52% nicht übersteigen.

Zum Aussalzen der Kaliseifen kann man nach **Legradi** Kaliumacetatlösung verwenden und erhält dann eine auch im kalten Wasser besser als gewöhnliche Kernseife (aus Talgfettsäure und Natron) schäumende Seife. Auch als Sulfuröl gelang es durch Anwendung von Kaliumacetatlösung als aussalzendes Mittel eine Seife zu erhalten, die sich besser löste und ein besseres Reinigungsvermögen besaß als Marseillerseife. **(Seifens.-Ztg. 1922, 237.)**

Ältere Verfahren zur Darstellung der grünen (braunen) Schmierseife und einer weißen Schmierseife-Wasserglaskomposition sind in **Dingl. Journ. 219, 347** bzw. **Pharm. Zentrh. 1875, 374** beschrieben.

Über Herstellung von Ölschmierseifen siehe **Seifens.-Ztg. 1921, 737 u. 757.**

Im **Arzneibuch für das Deutsche Reich 1892** wird folgende Vorschrift zur Bereitung von Kaliseife (Sapo kalinus) gegeben: 20 Tl. Leinöl im Dampfbad in einem geräumigen, tiefen Zinn- oder Porzellangefäße erwärmen, dann unter Umrühren 27 Tl. Kalilauge (15% KOH), die mit 2 Tl. Weingeist vermischt ist, hinzufügen und im Dampfbade bis zur Verseifung erwärmen, d. h. bis eine Probe ohne Abscheidung von Öltröpfchen in Wasser klar löslich ist. Die erhaltene gelblich-braune Masse ist durchsichtig, weich, schlüpfrig, von schwachem, seifenartigem Geruch, in Wasser und Weingeist löslich. Eine Probe aus 10 g Kaliseife, gelöst in 30 ccm Weingeist, mit 0,5 ccm Normalsalzsäure versetzt, muß klar bleiben und darf sich bei Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung nicht rot färben.

Über die Löslichkeit von Kaliseifen verschiedener Fette in Alkohol (am besten löslich ist die Ricinus-, am wenigsten die Stearinkaliseife) berichtet **J. Freundlich, Chem. Rev. 1908, 133.**

Von den gewöhnlichen sog. glatten Schmierseifen unterscheiden sich die Naturkornseifen durch ihren hohen Gehalt an Fettsäuren. Sie werden der Regel nach aus gutem Talg und Olein (Ölsäure) mit reiner Kalilauge, die sich der Seifensieder aus Pottasche und Kalk selbst zu bereiten pflegt, gesotten. Nach der Verseifung wird ein Teil des Wassers durch Verdampfung entfernt. Dieses Abdampfen ersetzt das bei der Kernseife übliche Aussalzen. Das Korn der Naturkornseifen besteht aus stearin- und palmitinsaurem Kali; diese bei gewöhnlicher Temperatur festen Verbindungen scheiden sich deshalb in der flüssigen bzw. salbenartigen Seife, die der Hauptsache nach aus ölsaurem Kali besteht, in Körnern ab. Je mehr Glyceride der festen Fettsäuren das Ausgangsmaterial der Naturkornseifen enthält, um so mehr Korn erhalten sie.

Bei der Herstellung gekörnter Alabaster- und Naturkornseifen muß mittels Soda und Kalk enthärtetes Kesselspeisewasser vermieden werden, wenn man mit direktem Dampf arbeitet, da die dadurch in die Seife gelangenden Sodamengen genügen, um den Auskornungsprozeß der beiden gegen Natronsalze oder Ätznatron empfindlichen Seifen erheblich zu stören. **(A. Leitner, Seifens.-Ztg. 41, 201.)**

Die Fehler, die bei der Herstellung gekornter Schmierseifen oder Alabasterseifen gemacht werden, liegen meistens in dem angewendeten Überschuß an Carbonaten, der die Ausscheidung des aus stearinsaurem Kali bestehenden Kornes in normaler Größe und Festigkeit verhindert. Es empfiehlt sich daher den Ansatz mit 6% hochgrädiger Pottasche und der genügenden Wassermenge im Kessel innig zu emulsionieren und so die folgende Verseifung zu erleichtern. Jedenfalls soll eine nach Fertigstellung der Seife herausgenommene Probe ziemlich konsistent sein und sich bald trüben. **(Seifenfabr. 32, 952.)**

Diese in der Textilindustrie viel benutzte Naturkornseife wird durch eine minderwertige Kunstkornseife nachgeahmt; bei dieser wird das Korn durch Zusatz von Kreide u. dgl. vorgetäuscht, auch wird meistens Harz mitverseift.

Zur Streckung von Schmierseifen setzt man ihnen oder den Materialien kolloidale Erdalkalisilicate zu, die sich auch in dünnen Seifenlösungen nicht mit den Seifen umsetzen. **(D. R. P. 318 625.)**

Eine Schwierigkeit bei der Bereitung der Schmierseifen ist die Erzeugung von Produkten, deren Konsistenz im Sommer und Winter möglichst gleich bleibt. Zur Herstellung einer Schmierseife, die auch in der Wärme (im Sommer) genügend fest ist, darf man während des Siedeprozesses Alkali und Salze nicht auf einmal zugeben, sondern man fügt erst nach beendigter Verseifung das nötige Quantum hinzu, und zwar auf Grund folgender Tatsache: Die Viscosität einer Seifenlösung ist in hohem Maße abhängig von dem Fettsäuregehalt, bei dem schon eine kleine Schwankung die Festigkeit konzentrierter Seifenleime sehr beeinträchtigen kann. Kleine Kalimengen erniedrigen z. B. die Viscosität einer Seife, wenn man allmählich überschüssiges Ätzkali zusetzt, größere erhöhen sie, wobei jedoch diese erhöhende Wirkung in der Kälte eher eintritt als in der Hitze. Vorzeitiger Zusatz von Krystalloiden bewirkt daher die Bildung warmflüssiger Schmierseifen. **(F. Goldschmidt, Seifens.-Ztg. 41, 337.)**

Über die Herstellung billiger kalkhaltiger Schmierseifen und brauchbarer Schmiermittel, die man aus gewöhnlicher weicher Seife erhalten kann, wenn man dafür sorgt, daß im fertigen Produkt weder Alkali noch Säure im Überschuß vorhanden sind, siehe **Rousset,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 453.**

Sog. Schmierseifenextrakte werden durch Zusatz von Soda, bei minderwertigen Produkten auch von Wasserglas, zu getrockneter und gemahlener Kernseife hergestellt. Sie geben beim Lösen in heißem Wasser einen Seifenleim, der beim Erkalten eine Gallerte von guter Wasch- und Reinigungskraft liefert. **(Seifens.-Ztg. 48, 368.)**

433. Fett- und Füllstoffe der Schmierseifenfabrikation.

Die wichtigsten Rohstoffe für glatte Schmierseifen sind Leinöl, Leinölfettsäure, kleine Mengen abfallender Pflanzenöle wie z. B. Sesamöl, Sulfuröl und Sojabohnenöl, während an Ersatzstoffen bei Bereitung der Silberseifen minderwertige Sorten von Talg, Wurstfett, Krutolin, Cottonölfettsäuren, ganz helle Knochenfette, Palmöl, weiches Olein oder entfärbtes Cottonöl und zu Naturkornseifen ebenfalls letztere, geringere Sorten Talg und Leinölfettsäuren in Betracht kommen. Um gutkornende Seife zu erhalten muß man den Ölen auch einen gewissen Prozentsatz stearinhaltiger Fette (Hammel- oder Rindertalg, evtl. Knochenfette oder Pferdetalg, letzteren dann in größerer Menge) zusetzen und darf den Carbonatzusatz zur Lauge nicht über 6% des Ölgewichtes erhöhen. Nach anderen Angaben setzt man den Schmierseifen vorteilhaft gleich zu Anfang des Verseifungsprozesses Harz zu und richtet dann in gleicher Weise wie bei einer über direktem Feuer gesottenen Schmierseife ab. **(Seifenfabr. 31, 1046** u. **1070,** ferner **Seifens.-Ztg. 38, 1366.)**

Ein völlig einwandfreies Material für die Schmierseifensiederei ist das Sesamöl, bei dessen Verarbeitung man jedoch keine festeren Öle (Cottonöl oder Waltran) zusetzen soll, da auch bei Verwendung reiner Kalilauge mit dem entsprechenden Zusatz von Pottasche durch den Gehalt der Mischung an festen Fettsäuren Trübung eintreten würde. Die Mischungen sind jedoch für Naturkornseifen gut geeignet. Die Verarbeitung von Sesamöl erfordert mehr Pottasche als z. B. Bohnenöl; Chlorkaliumzusatz soll vermieden werden. **(Seifenfabr. 1911, 701 u. 725.)**

Das Rüböl läßt sich bei genügender Vorsicht und nur in den Sommermonaten, überdies nur wenn mit Kali verseift wird, und die Ätzlauge eine starke Verminderung erfährt, ferner bei Anwendung nicht zu schwacher Lösungen beim Ausschleifen der Seifen und kräftiger Schlußabrichtung, bis zu 30% in Schmierseifen mitverarbeiten, ohne daß die Qualität wesentlich beeinträchtigt wird. Für Seifen, die nachträglich mit Mehl gefüllt werden, eignet sich nach **Bergo** das Rüböl zur Mitverarbeitung noch weniger. **(Seifens.-Ztg. 1910, 1275.)**

Nach **A. Burkert** sind jedoch die Mißerfolge, die man mit dem Rüböl bei Herstellung von Schmierseifen machte, auf die außerordentlich schwere Verseifbarkeit des Rüböles zurückzuführen. Sobald man diese Tatsache berücksichtigt, bereitet es keine Schwierigkeiten Seifen mit 90% Rübölzusatz, ja sogar reine Rübölseifen herzustellen, die relativ fest sind und auch durch größere Harzzusätze in ihrer Konsistenz nicht wesentlich verschlechtert werden. Um die Trübung der Schmierseifen im Innern zu verhindern, muß man die Abschwächung der Siedelauge mit größeren Carbonatmengen vollziehen als sonst üblich ist. Das Rüböl läßt sich sogar als Zusatz zu Natronkernseifen verwenden, wobei es nur Sache der Übung ist, welche Mengen des Öles man mitverarbeiten kann. **(Seifenfabr. 1910, 916.)**

Alle Öle, besonders jene, die zur Fabrikation von Schmierseifen verwendet werden, sollen unbedingt, und zwar möglichst weit gespalten werden, um der erhöhten Nachfrage nach Glycerin zu genügen. Die aus den so gewonnenen Fettsäuren hergestellten dunklen Schmierseifen müssen dann durch unterchlorigsaures Natron oder auf andere Weise gebleicht werden. Man arbeitet wie üblich und stellt die Kalilauge mit Pottasche vermischt für die Dampfsiederei auf 28—30°, für Feuersiederei auf 23—25° Bé ein. **(Seifenfabr. 34, 1225.)**

Zur Fabrikation von weißen Schmierseifen sind hydrierte Fette (Talgol, Krutolin), ferner Lablancaöl, Seifenöl, Cottonstearin und andere wenig geeignet. Dagegen haben sich Cottonöl,

das vorher meist gespalten wird, ohne daß der Spaltungsgrad jedoch zu hoch sein darf, und Schweinefett gut bewährt. Letzteres läßt sich sehr gut in Salmiak-Terpentinschmierseifen durch Walöl ersetzen, da der Geruch der Seife durch das Terpentinöl und den Ammoniak überdeckt wird. Gefüllt werden diese Walölschmierseifen mit Kartoffelmehl, Wasserglas, Pottasche und Kalilauge. (**Seifens.-Ztg. 41, 1130.**)

Bei Herstellung der Silberseifen wurden jedoch mit dem Krutolin als Ersatz für amerikanisches Cottonöl, namentlich was Farbe des Produktes, Ausbeute und Geruch anbetrifft, die besten Erfahrungen gemacht. (**Seifenfabr. 32, 1130.**)

Schmierseifen füllt man am besten bei 70° mit einer bei 30—35° bereiteten Mischung von Mehl und 12—15proz. Pottaschelösung und vermeidet einen größeren Seifenzusatz zu dem angerührten Mehl, als unbedingt nötig ist zur Bildung des Leimes, da der zähe werdende Leim sich dann erst wieder zu lösen beginnt, wenn recht viel Seife zugekrückt wird; meistens genügen für 60 kg Mehl mit der berechneten Lösung 30—40 kg Seife, um die Verleimung herbeizuführen. Bei der Verarbeitung von Wasserglas muß die Siedelauge gut alkalisch gehalten werden, und man muß mit der Zugabe von Lösungen bis zum Schluß warten; besondere Sorgfalt erfordert die Mehlbeigabe zu Ansätzen aus stearinreichen Fetten. Schon vor dem Kriege war jedoch das Kartoffelmehl so teuer, daß die hochgefüllten Schmierseifensorten stetig durch schmierseifenähnliche weiße Leimseifen mit Wasserglasfüllung verdrängt wurden, die überdies Lösungen von Pottasche, Soda, Kaliumchlorid, Glaubersalz und Kochsalz enthalten. Silberseifen gewinnen an Qualität durch etwa 14tägige Lagerung bei gewöhnlicher Temperatur. (**Seifenfabr. 1907, 898; 1911, 822** u. **847** bzw. **Seifens.-Ztg. 1911, 945.**)

Über die Vermehrung der Schmierseifen mit Mehl, Pottasche, Borax, Wasserglas, Gelatine usw. siehe auch **Seifens.-Ztg. 1908, 1022.** Vgl. **Jahrg. 1886, S. 78** u. **211** und **1911, 945.**

In der Schmierseifenindustrie ergab sich demnach während des Krieges der seltsame Fall, daß wohl genügend fettige Rohstoffe und deren Ersatzprodukte vorhanden waren, daß es aber große Schwierigkeiten bereitete, an Stelle des Kartoffelmehles und Harzes geeignete Füllstoffe zu beschaffen. Immerhin versuchte man mit mehr oder weniger günstigem Erfolge isländisches oder Carragheenmoos mit Wasserglas und für Silberschmierseifen Talkum und bei billigen Sorten auch Ton oder Leichtspat als Füllmittel zu verwenden. (**Seifens.-Ztg. 42, 163.** Vgl. **Seifenfabr. 35, 138.**)

434. Fabrikationseinzelheiten. Harz- und Fettsäureschmier- und feste Kaliseifen.

Reine ungefüllte Schmierseife besteht aus ölsaurem Kali und überschüssiger Pottasche [**432**]. Ersteres, wie man es durch Aussalzen einer Schmierseife mit Kaliumchlorid darstellen kann, bildet eine feste, zähe, wenig durchscheinende Masse, die erst durch Zusatz von kohlensaurem oder kaustischem Alkali gallert- oder gummiartig und durchscheinend wird, wie es vom Handelsprodukt verlangt wird. Jedenfalls sind die ohne Carbonate hergestellten Seifen unansehnlich, besonders wenn sie mit Mehl gefüllt werden. Hinsichtlich der Verwendung des Kaliumchlorides zum Aussalzen der Seife bzw. zur Abschwächung der Schmierseifesudlaugen gilt, daß sich im Winter gewisse rechnerische Vorteile bieten, soweit Zusätze zu den Ätzlaugen an Stelle von Pottasche in Betracht kommen. Andererseits ist das Arbeiten mit Kaliumchlorid allein nicht anzuempfehlen, da bei braunen Schmierseifen das Aussehen und besonders die Transparenz als Maßstab für die Qualität betrachtet wird und carbonatfreie Seifen, wenn sie überdies noch überschüssiges Alkali enthalten, stärker ätzend auf Haut und Wäsche einwirken. (**Seifens.-Ztg. 38, 365.**)

Eine Verbilligung läßt sich bei der Herstellung der Schmierseifen dadurch erzielen, daß man die Pottasche durch Soda ersetzt und dementsprechend auf einen Ansatz von 100 kg Fettsäuren, 40—42 kg 50grädiger Ätzkalilauge und 7—8 kg Soda verarbeitet, wobei man im Sommer zweckmäßig etwas Unterlauge zusetzt, besonders wenn die Seife nur aus Leinölfettsäuren hergestellt werden soll. Zur Füllung nimmt man wie bisher 10—12grädige Chlorkaliumlösung und 18—20grädiges Wasserglas. (**Seifens.-Ztg. 42, 493.**)

Daß es vorteilhaft ist, bei der Fabrikation der Schmierseife, außer der Pottasche, gleichzeitig Soda anzuwenden, stellte **Gentele** schon im Jahre 1851 fest. Er erhielt damals aus 3753 Tl. Hanföl, 40 Tl. Talg und 102 Tl. Ölsäure mit 1420 Tl. Pottasche und 970 Tl. Soda, 9720 Tl. Schmierseife von guter Beschaffenheit. (**Polyt. Zentr.-Bl. 1851, 44.**)

Herstellungsverfahren und Arbeitsweise zur Erzeugung von Schmierseifen sind in **Seifens.-Ztg. 1908, 687** beschrieben.

In **Seifens.-Ztg. 1911, 2** wird über Harzschmierseifen berichtet. Sie enthalten stets Harz, pflanzliches oder tierisches Öl, Ätzkalilauge, Kartoffelmehl und anderweitige Bestandteile. Z. B.: 3050 kg Wasser, 1220 kg Öl, 760 kg Harz werden mit 730 kg Ätzkalilauge von 49,4° Bé verseift. Man fügt dem Öl (Palmkernöl, Cocosöl, Knochenfett, Walkfett, Baumwollsaatöl) im allgemeinen 5—15% Harz direkt im Kessel zu oder setzt es mit der nötigen Menge 30grädiger Lauge der aufsiedenden Seife bei (besonders für Glycerin-Schmierseifen). Der Harzzusatz stellt zwar die reinen Schmierseifen billiger und verleiht ihnen höhere Schaumkraft, sie werden jedoch bedeutend weicher und man muß ihnen daher, je nach der Jahreszeit, 20—30% 24grädige Sodalauge zusetzen.

Die Gewinnung weißer Schmierseife aus Cottonölfettsäure beschreibt **Bergo** in **Seifens.-Ztg. 1918, 1220.**

In **Seifens.-Ztg. 1911, 1366** findet sich ein Bericht über Schmierseifen aus Fettsäuren mit direktem Dampf gesotten.

Zum Sieden der glatten Schmierseifen läßt man die Fettsäuren (Leinöl-, Cottonölfettsäure, Sesam-, Mais-, Erdnußöl, Olein und Fettsäuren aus Tran) in die gesamte im Kessel befindliche 30—33grädige Lauge einfließen, siedet mit direktem Dampf, fügt zum Schluß 5grädige Kaliumchloridlösung zu und schleift die Seife am nächsten Tage mit 20grädiger Wasserglas- oder 12grädiger Kaliumchloridlösung aus oder füllt sie mit Mehl, wobei jedoch zu beachten ist, daß Schmierseifen aus Fettsäuren weniger Füllung vertragen als jene aus Ölen, wogegen jedoch aus diesen das Glycerin quantitativ gewonnen wird. Fremde Salze bedingen das Glitschigwerden der Seifen, zu starkes Eindampfen oder Mangel an flüssigmachenden Salzen führt zu harten Schmierseifen. **(Seifens.-Ztg. 1908, 166 u. 229.)**

Ansätze von zwei Drittel Cottonölsäure und ein Drittel Talgol lassen sich gut mit einer Ausbeute von 246% zu weißer, salbenartiger Silberseife verseifen, deren Konsistenz und Eigenschaften auch durch 10proz. Mehlfüllung nicht verändert werden. Auch Gemenge gleicher Teile von Talgol und Cottonölsäure lassen sich leicht zu einer gutschäumenden, nicht unangenehm riechenden Seife verarbeiten, die bei 32° noch weiß bleibt. **(Seifenfabr. 32, 904.)**

Zur Herstellung frostbeständiger Schmierseifen aus Tranfettsäure verseift man diese nach **Seifens.-Ztg. 1912, 1260** wie üblich mit 100 kg 50grädiger Ätzkalilauge unter Zusatz von 18 kg Pottasche und richtet die carbonatreiche Seife so stark ab, daß eine Glasprobe zunächst ganz trübe erscheint und sich erst klärt, wenn man sie etwa 5 Minuten auf Eis legt.

Ebensowenig wie alle harten Seifen Kernseifen sind, gilt auch, daß nicht alle Kaliseifen weich zu sein brauchen. Sie wird z. B. in **Seifens.-Ztg. 1911, 1389** über feste Kaliseifen (Kavonseife) berichtet. Eine weiße Seife mit Silberfluß wird durch Verseifen von 500 kg Palmkern- oder Cocosöl mit 255 kg 50grädiger Ätzkalilauge hergestellt; für eine transparente Kaliseife empfiehlt sich ein Ansatz aus 250 kg Palmkernöl, 250 kg Talg und 230 kg 50grädiger Ätzkalilauge.

Zur Herstellung einer leichtlöslichen, transparenten Kaliseife, auch unter dem Namen Kavonseife bekannt, bringt man 177 kg 50grädige Kalilauge und 30 kg 35grädige Pottaschelösung in den Kessel, läßt die evtl. vorhandenen Abfälle schmelzen, stellt die Feuerung ab und gibt langsam unter Rühren 340 kg geschmolzene, nicht zu heiße Talgfettsäure und 60 kg ebensolche Cocosölfettsäure zu. Der Verband erfolgt sofort; nach gutem Durchrühren bedeckt man den Kessel auf 1—1½ Stunden. Von dem blanken, homogenen Seifenleim löst man eine Probe in neutralisiertem Alkohol. Bei Zusatz einiger Tropfen Phenolphthalein muß sich Rosafärbung zeigen. Eine starke Rötung zeigt Laugenüberschuß an, in diesem Falle wird noch etwas Fettsäure hinzugefügt. **(Seifens.-Ztg. 1915, 700, 781.)**

Nach **Ö. P. Anm. 6888/09** wird eine feste Kaliseife hergestellt durch Verseifen von 83 Tl. weißem Karnaubawachs und 167 Tl. Stearinsäure mit 35 Tl. Ätzkali, 80 Tl. Wasser und 80 Tl. Glycerin.

Zur Herstellung fester, schaumgebender Kaliseifen setzt man den mit Ätzkali oder Pottasche zu verseifenden Neutralfetten oder Fettsäuren nach **Pr. d'Ant, Seifenfabr. 1913, 843** (z. B. 50 Tl. Talgfettsäure und 50 Tl. Palmkernölfettsäure) 30 Tl. Walrat oder einer Wachsart zu.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 771** stellt man eine feste transparente Kaliseife aus einem Talg-Ätzkalilauge-Seifenleim her durch Versetzen von 100 kg des Fettansatzes bei Beginn des Siedens mit 3—5 kg Chlorkalium.

Haltbare, auch im Gebrauche fest bleibende, also nicht hygroskopische Kaliseifen, die kräftig schäumen, erhält man nach **D. R. P. 248 657** durch Verseifung eines verschmolzenen Gemenges von je 50 kg Talg und Cocosfettsäure und 40 kg Japanwachs mit der wässerigen Lösung von 32,3 kg Ätzkali.

Zur Gewinnung fester, nicht hygroskopischer Kaliseifen setzt man den Rohstoffen nach **D. R. P. 262 591** während oder nach der Verseifung geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen oder z. B. auch Amylalkohol (1—5%) zu und erreicht so, daß sich jedes Seifenteilchen mit einer dünnen wasserundurchlässigen Schicht überzieht, wodurch die Wasseraufnahme auch seitens der Seife im ganzen verhindert wird.

Zur Gewinnung fester silberflußzeigender Kalikernseifen, die kein Glycerin und keine Kaliverbindungen enthalten, darum sehr haltbar sind und stark quellen, salzt man eine Handelskalileimseife mit Kaliumacetat aus. Die Seife, deren Herstellung in **Seifens.-Ztg. 1922, 237** beschrieben ist (vgl. **D. Ztg. f. Öl- u. Fettind. 1921, 809 u. [482]**) eignet sich außer zu den üblichen Verwendungen auch zur Entbastung der Seide.

435. Weitere Vorschriften zur Herstellung von Schmierseifen.

Über gefüllte Transparentschmierseife aus Leinöl, ferner Mais-, Sojabohnen-, Erdnuß-, Sesam-, Rüböl und Fischöl und Vorschriften zu ihrer Bereitung siehe **Seifens.-Ztg. 41, 1172.**

Die Bereitung der ungefüllten Naturkornseife aus geschlagenem Leinöl und höchstens 5% Soda enthaltender Pottasche beschreibt **F. Eichbaum** in **Seifenfabr. 1881, 85.**

Nur aus Leinöl bereitete Schmierseife, bei deren Herstellung jeder Zusatz, namentlich an Baumwollsaatöl vermieden wird, bleibt im Winter haltbar, alle Misch-Schmierseifen trüben sich

oder erfrieren bei Eintritt niedriger Temperatur. Für diese Winterseifen empfiehlt es sich überdies einige Prozent weniger Kalk zu nehmen, da sich kalkreiche Seifen bei kälterer Temperatur ebenfalls leicht trüben. **(Seifenfabr. 1881, 339.)**

Man kann zur Streckung des teueren Leinöles transparente Glycerinschmierseifen auch aus Leinöl mit bis zu 33% Tran, der evtl. 25—33% Rüböl enthält, herstellen. Streckt man das Leinöl mit anderen stearinarmen Ölen, so ist es nötig, die festen Fettsäuren vorher möglichst restlos zu entfernen, um die Transparens der Schmierseife aufrecht zu erhalten. Man siedet mit elektrolytisch erhaltener etwa 50grädiger Kalilauge, die zu etwa 12—20% durch Soda oder Pottasche ersetzt sein kann. Im Sommer arbeitet man mit Soda allein und ersetzt dann zweckmäßig die Kalilauge zum Teil durch Natronlauge. In **Seifens.-Ztg. 1922, 259** u. **279** ist der Siedeprozeß einer solchen Seife, ihre Füllung und Bleichung genau beschrieben, ebenso finden sich Angaben über Ausbeuteziffern und Behandlungsart des gewonnenen Produktes.

Über die Herstellung von Sommer- und Winterseifen, die hellcitronengelb, salbenartig und völlig transparent sind und ohne parfümiert zu sein angenehmen Geruch zeigen, siehe ferner **P. Bodin, Seifens.-Ztg. 39, 1006.**

Über Herstellung einer sehr verwendbaren, gut waschfähigen, allerdings dunklen Seife (Schmierseife und Natronseife) aus dem im Handel befindlichen glycerinfreien, leichtlöslichen, flüssigen Linoxyn, das Metalle nicht angreift und schon auf kaltem oder halbwarmem Wege mit starker Lauge verseifbar ist, siehe **H. Griff, Seifens.-Ztg. 42, 929.**

Die Bereitung einer weißen Silberseife aus 800 Tl. Baumwollsaatöl, 200 Tl. Pferdefett und 100 Tl. Kalk mit 600 Tl. 24grädiger Soda und nicht zu kaustischer Pottaschelauge mit Mehlfüllung ist in **Seifenfabr. 1886, 78** u. **211** beschrieben.

Einen vollwertigen Ersatz des Leinöles soll bei der Schmierseifenfabrikation das Sojabohnenöl bilden, das mit Schwefelsäure leicht bleichbar ist, immerhin aber die Schmierseifen etwas dunkler färbt als das Leinöl, so daß es sich empfiehlt, das Sojaöl nur als Zusatz oder zusammen mit einer Bleichlösung zu verwenden, wenn die Schmierseifen nicht mit Mehl vermehrt werden. Eine vollkornige Seife erhält man z. B. durch Füllen eines Ansatzes von 712 Tl. Sojaöl, 475 Tl. Walölfettsäure, 625 Tl. Talg und 125 Tl. Rohpalmöl mit 500 Tl. Mehl. Die abgerichtete Seife ist nach 4 Wochen völlig ausgekornt. **(Bergo, Seifens.-Ztg. 1910, 698.)**

Die Vorschrift zur Herstellung einer Naturkornschmierseife aus 620 kg Sojabohnenöl und 380 kg Talg, verseift mit 30grädiger Kalilauge, die man aus 50grädiger Lauge und 18% calcinierter Pottasche herstellt, findet sich in **Seifens.-Ztg. 1912, 342.**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 627** wird eine billige Schmierseife durch Verseifen von 100 kg Sojabohnenöl und 12 kg Harz mit 40 kg 50grädiger Kalilauge und 6 kg 38grädiger Natronlauge bei 80° hergestellt. Man setzt, wenn der Verband eingetreten ist, 27 kg 30grädige Pottaschelösung und 55 kg Wasser heiß zu, verrührt die flüssig gewordene Grundseife mit 70 kg 12grädiger Chlorkaliumlösung, 25 kg 20grädigem Natronwasserglas und 30 kg Kartoffelmehl bei 75° und richtet schließlich mit 30—35 kg 28grädiger Kalilauge ab bis die Seife wieder kurz wird.

Die amerikanische neutrale Ölseife wird aus Maisöl, Cottonöl und evtl. Leinöl nicht durch Sieden, sondern durch bloßes Rühren, allerdings in besonderem, gut wirkendem Rührwerk, hergestellt. Man erhält so ein helles, völlig transparentes, salbenartiges Produkt, das in der Textilindustrie, aber auch zum Auswaschen von Wunden, ferner zum Waschen von Möbeln und lackierten Gegenständen und als Basis bei der Anfertigung von flüssigen Toiletten- und Desinfektionsseifen dient. **(E. Schuck, Seifens.-Ztg. 42, 323.)**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 988** erhält man eine Glycerinschmierseife durch Verseifen heller Öle (Lein-, Sojabohnen-, Mais-, Erdnußöl usw.) mit 50grädiger Ätzkalilauge, die man mit 16 kg Pottasche (auf 100 kg Lauge gerechnet) reduziert und sodann auf 25° Bé eingestellt hat. Harz wird höchstens in der Menge von 5—10% zugesetzt. Man schleift mit 12grädiger Chlorkaliumlösung und setzt kein Mehl zu.

In **Seifens.-Ztg. 1911, 115** findet sich ein Bericht über Naturkornschmierseifen mit Tranzusatz. Man ist wegen der hohen Preise des Leinöles und seiner Ersatzprodukte zu dem billigen, allerdings übelriechenden Tran (Japan-, besser Waltran) übergegangen. So werden beispielsweise 900 kg Waltran, 600 kg Sojabohnenöl, 450 kg Talg, 150 kg helles Knochenfett und 150 kg Lagospalmöl mit 50grädiger Ätzkalilauge, der man pro 100 kg 24—25 kg 96proz. Pottasche beifügt verseift; bei Seifen mit 25% Mehlfüllung genügen 18—20 kg Pottasche zur Reduzierung der Kaustizität. Eine 25proz. Mehlfüllung wird hergestellt aus 375 kg Kartoffelmehl, 675 kg 11grädiger Pottaschelösung, 75 kg 11grädiger Chlorkaliumlösung, 75 kg Kaliwasserglas und 465 bis 485 kg 30grädiger Abrichtlauge. Vgl. auch die Vorschrift zur Herstellung einer Seife bei Verwendung von Tranfettsäure statt des Tranes selbst in derselben Arbeit.

Zur Bereitung einer neutralen Kaliseife verrührt man eine Lösung von 50 Tl. Ätzkali in 50 Tl. Wasser mit 210 Tl. 37° warmem, raffiniertem Talg bis zur gleichmäßigen Mischung, läßt die Seife in der zugedeckten Form 3—4 Tage stehen und bringt sie dann eine Woche in einen Trockenraum, da man nur auf diese Weise ein gut schäumendes Produkt erhält. **(W. J. Menzies, Seifenfabr. 1881, 169.)**

Zur Herstellung von Schmierseifen nach rheinischer Art erzeugt man bei niedrigen Verkaufspreisen und trotzdem hohen Ansprüchen an Transparenz und Konsistenz Silberseifen ohne Talg und höchstens mit 5—6% Kernöl, verseift mit 25% des Ansatzes Natronlauge unter Zusatz von 6% Kochsalz und erhält eine brauchbare Grundseife, die mit 40—50% Mehl in der 1½—2-fachen Menge 18proz. Pottaschelösung gefüllt wird. **(Seifenfabr. 32, 625.)**

Diese Mehlseifen werden neuerdings fast vollständig durch schmierseifenähnliche, weiße Leimseifen mit Wasserglasfüllung ersetzt, deren Waschkraft infolge des hohen Wasserglas- und Alkaligehaltes eine sehr hohe ist. Von den zehn Vorschriften der Originalarbeit sei folgender Ansatz zitiert: 120 kg Talg und 80 kg Palmkernöl werden mit 20 kg 25grädiger Ätznatronlauge, 400 kg Wasserglas und 200 kg 5grädiger Sodalösung verseift. (**Seifens.-Ztg. 1911, 945.**)

Über Herstellung weißer Schmierseife aus einem Ansatz von 620 kg Schweinefett, 200 kg hellem Leinöl und ein Drittel der nötigen Menge etwa 18grädiger Lauge unter weiterem Zusatz von etwa 28grädiger Lauge und schließlich 24grädiger Pottaschelösung siehe **F. Eichbaum, Seifens.-Ztg. 1894, 81.** Die Seife kann mit 20—25% Wasserglas und 5—10% Mehl verfälscht werden. Vgl. **Seifens.-Ztg. 1894, 241** u. **337.**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 903** erhält man eine ungefüllte weiße Schmierseife aus Hammeltalg durch Verseifen mit 50grädiger, mit 30% calcinierter Pottasche reduzierter Kalilauge. Im Sommer können, um die Seife nicht zu hart ausfallen zu lassen, 5% 25grädige Natronlauge mitverarbeitet werden.

Ansatz für Krystallsilberseife nach **Seifens.-Ztg. 1911, 143**: 1300 Tl. Cottonöl, 300 Tl. Talg, 125 Tl. Palmkernöl werden mit 25grädiger Kalilauge (auf 100 kg 50grädige Kalilauge 25 kg Pottasche) und ca. 5% 25grädiger Natronlauge verseift. Am nächsten Tage wird die Seife mit 20% 12grädiger Chlorkaliumlösung ausgeschliffen und evtl. mit Mehl gefüllt. Die erkaltete Seife soll fest aber zart und geschmeidig sein und muß fest auf dem Glase haften.

Eine Alabaster-Schmierseife wird nach **Seifens.-Ztg. 1911, 230** durch Verseifen von 35% Talg und 65% Cottonöl (im Winter) mit kochender Lauge (100 Tl. 50grädige Kalilauge und 25 Tl. calcinierter Pottasche) hergestellt. Siehe auch **Seifenfabr. 32, 4.**

Über die Herstellung weißer Schmierseife und ihre Bleichung wird in **Seifens.-Ztg. 1913, 1437** bzw. **1914, 25** berichtet.

436. Flüssige Seifen.

Flüssige Seifen müssen starke und anhaltende Schaumfähigkeit besitzen, billig in der Herstellung und sparsam im Gebrauch sein, dürfen in dem Behälter nicht erhärten oder gelatinieren und müssen konstant neutral bleiben. Die erste flüssige Seife war ein aus Talg, Ricinusöl usw. unter hohem Zusatz von Glycerin und Spiritus hergestelltes, recht teueres Produkt, während die flüssigen Seifen, die als Putzmittel unter dem Namen „Universalöl" in den Handel kamen, Ricinusöl-Kaliseifen mit einem Fettgehalt von etwa 20% waren und ein sehr geringes Schaumvermögen besaßen. Heute stellt man flüssige Seifen je nach dem Preis mit 10—30% Fettgehalt aus Cocos-, Palmkern-, Ricinus-, Oliven-, Cotton-, Sesamöl usw. durch Verseifung mit Ätzkalilauge her. Natronlauge wird kaum verwendet, da sich diese Seifen auf dem Lager leicht trüben und häufig fest werden. Als Verlängerungsmittel verwendet man ebenfalls je nach dem Preise Glycerin und etwas Spiritus, für billigere Sorten Zucker-, Pottasche-, Chlorkalium-, Boraxlösung usw. Nach **Seifens. Ztg. 1911, 923** erhält man eine flüssige Automatenseife aus 20 kg Cocosöl, 10 kg Ricinusöl, 14,5 kg Ätzkalilauge (50grädig), 10 kg Wasser, 40 kg Glycerin (28° Bé), 8 kg Spiritus; parfümiert wird mit je 20 g Pomeranzen- und Nelkenöl und 40 g Terpineol.

Praktische Angaben zur Herstellung von transparenter flüssiger Seife ohne Alkohol bringt **A. Leitner in Seifens.-Ztg. 47, 369.**

Zur Bereitung der flüssigen Toiletteseifen eignen sich am besten Cocosöl, Cottonöl und Stearinsäure, die evtl. durch Talg ersetzt werden kann. Zur Verseifung wird meistens Kalihydrat verwendet, als Riechstoffe empfiehlt **E. R. Jones** Rosengeranium-, Sassafras-, Lavendel-, Bergamotte-, Kümmel- oder Citronenöl, nicht aber Terpineol, da dieses die Haut reizen soll. Um der Seife Teergeruch zu verleihen und ihr so den Charakter einer beliebten Haarwaschseife zu geben, verarbeitet man in die Seifenmasse das alkoholische Filtrat von Fichtenteer. (**Seifens.-Ztg. 48, 278.**)

Nach **H. Rousset** werden flüssige Seifen am besten nur unter Verwendung von Marseiller Seife, 80proz. Alkohol (denaturiertem Sprit) und Wasser unter Zusatz von etwas Soda oder Pottasche und Glycerin hergestellt. Zahlreiche Vorschriften finden sich in **Mat. grass. 1911, 2296.**

In **Dingl. Journ. 180, 481** wird die Herstellung der flüssigen Glycerinseife von **Sarg** wie folgt beschrieben: 100 Tl. möglichst stearinfreie Ölsäure werden mit 314 Tl. reinem Glycerin (spez. Gewicht 1,12) in einem Glaskolben auf ca. 50° im Wasserbade erwärmt, und dann 56 Tl. Kalilauge (spez. Gewicht 1,34) unter stetem Umrühren zugesetzt. Die Seifenbildung erfolgt sehr rasch; man läßt die Lösung einige Tage lang zum Absetzen stehen und filtriert sie dann. Um der Seife eine dickflüssige honigartige Konsistenz zu geben, fügt man ihr nach dem Filtrieren unter Schütteln ein Zehntel des Gewichtes der angewandten Ölsäure gereinigte Pottasche hinzu, die in einer gerade hinreichenden Menge heißen Wassers gelöst ist, und parfümiert schließlich nach Belieben. (**Polyt. Notizbl. 1875, Nr. 2.**)

In **Seifens.-Ztg. 47, 238** gibt **W. Bruckhaus** praktische Winke zur Herstellung einer flüssigen Olein-Natronseife.

Eine flüssige, neutrale Kalicremeseife, die als Grundlage für medizinische Seifen dienen kann (siehe Euresolseife), erhält man nach **H. Antony, Seifens.-Ztg. 1912, 5,** durch Verseifen von 45 kg Talg und 18 kg Cochincocosöl bei 40° mit 36 kg 35grädiger Kalilauge. Die durch Verrühren erhaltene steife Creme wird in 150—160 kg kochendem Wasser gelöst, worauf man 5 bis höchstens 10 kg Sprit hinzusetzt und die erhaltene flüssige opake Seife ohne weiteres ver-

wenden kann. Bei Ersatz des Talges durch Cochincocosöl und Verwendung der dementsprechend auch größeren Laugenmenge wird die Seife durchsichtig oder durchscheinend.

Zur Herstellung einer flüssigen Seife werden nach **Seifens.-Ztg. 1911, 281** 100 Tl. Cocosöl mit 45—55 Tl. 50grädiger Ätzkalilauge in 35—40 Tl. Wasser halbwarm verseift und mit 5—10grädigen Lösungen von Pottasche, Chlorkalium, Zucker oder Glycerin und Spiritus gefüllt.

Zur Herstellung einer flüssigen Seife verwendet man nach **Dän. P. 11 344/08** palmitin- und stearinfreie Fette mit einem Zusatz von 5% Harz oder Harzöl und verseift mit Kalilauge.

Flüssige Seife für Hospitäler: 50 Tl. Harz in 50 Tl. Rübölfettsäure lösen, mit 34 Tl. Kalilauge (50° Bé), verdünnt mit etwa 120 Tl. Wasser, verseifen, nach beendeter Verseifung noch mit etwa 25 Tl. Wasser verdünnen und nach dem Erkalten mit 3 Tl. Carbolsäure versetzen. Diese Seife soll nahezu vollständig neutral sein und wird daraufhin in der üblichen Weise mit Phenolphthalein geprüft. **(R. König, Seifens.-Ztg. 41, 1116.)**

Nach **F. P. 448 879** erhält man eine flüssige Wäschereiseife durch Versieden eines aufgekochten Gemisches gleicher Gewichtsteile von Ölsäure, Ätznatron und Soda mit einem Sechstel des Volumens einer Lösung von 2 Tl. ölsaurem Alkali, 1 Tl. Glycerin und 2 Tl. Palmöl.

Weitere Vorschriften zur Herstellung von flüssigen Toiletten- und Rasierseifen finden sich in **Seifens.-Ztg. 1918, 687**, ferner **ebd. 1919, 402.**

Die Bereitung der Tubenwaschseifen beschreibt **Thomae** in **Seifens.-Ztg. 1921, 450.**

437. Seifenpulver allgemein. Seifenblätter, -papier.

Über die Fabrikation von Seifen- und Waschpulvern, entweder aus Seifenabschnitten oder, besonders während des Krieges, aus Talg, Knochenfett, Wurstfett, Sulfuröl, verschiedenen Abfallfetten, Tranen, Fischölen (auch in gehärtetem Zustande), gereinigten Wollfettprodukten und Abfallfettsäuren aus Pflanzenölen, durch Vermischen des Seifenleimes mit Sodalösung, Wasserglas, Wasser und calcinierter Soda und folgendes Trocknen, siehe **A. Ewers, Seifens.-Ztg. 42, 723**; vgl. **ebd. 41, 1277.**

Eine zusammenfassende Schilderung der Seifenpulverfabrikation in der Zeit nach dem Kriege bringt **M. Ost** in **Öl- u. Fettind. 1, 169, 201, 230 u. 258.**

Über die Herstellung von Seifenpulver siehe auch **Seifens.-Ztg. 1920, 908.**

Die neuzeitliche Einrichtung eines Seifenpulverbetriebes schildert **G. Illert** in **Chem. Apparatur 1921, 118.**

Die an ein gutes Seifenpulver zu stellenden Anforderungen werden in **Seifens.-Ztg. 1921, 565** erörtert.

Über Seifenpulver schreibt **Albrecht** in **Seifens.-Ztg. 1922, 415.**

Seifenpulver soll ein pulverförmiges, inniges Gemisch von Seife, wasserhaltiger Soda und Wasserglas mit einem Fettgehalt von 30% Fettsäuren einschließlich der Harzsäuren darstellen; wenn es zugleich mit Seife verwendet wird, soll sein Fettgehalt nicht unter 10—15% sinken. Seifenpulver von nur 6% Fettgehalt wirkt nach **W. Kind, Färberztg. 1912, Nr. 16—18**, schädlich auf die Wäsche ein, da es sich wie ein Schleifmittel verhält, das die Fasern abreibt. Trotzdem werden noch viele minderwertige Seifenpulver geliefert, die man durch besondere Zusätze im Aussehen und im Griff verbessert, um eine fettreichere Ware vorzutäuschen. Nach **Seifens.-Ztg. 1912, 664** wird z. B. der fettige, weiche Griff bei Seifenpulvern erzielt, wenn man ihnen etwas weiße Schmierseife oder bei billigeren Sorten etwas Vaselinöl zusetzt, das man auch in die Masse mitverarbeiten kann, da es unverseifbar ist. Auch durch feine Mahlung der fertigen Seifenpulvermasse kann man einen weicheren Griff erzielen, oder man erhöht die Schaumkraft des Waschpulvers durch Zusatz saponinhaltiger Extrakte aus Quillajarinde oder Panamawurzel.

Besonders während des Krieges häufte sich die Zahl der Schwindelpräparate auf dem Gebiete der Seifenpulverfabrikation, und die Produkte hatten kaum mehr als den Namen eines seifehaltigen Materiales. Seifenpulver und Seifen sollten daher nur nach ihrem Gehalte an Fettsäuren bewertet und dementsprechend bezahlt werden, da nur auf diese Weise die Feststellung absoluter Vergleichszahlen möglich ist und Schwankungen im Fettsäuregehalt oft gleich teuer bezahlter Produkte um häufig über 40% ausgeschlossen wären. **(P. M. Grempe, Seifenfabr. 35, 581.)**

Die aus Ölen hergestellten trockenen Seifenpulver neigen bei äußerer Wärmezufuhr von 125 bis 150° zur Selbsterhitzung. **(A. Welter, Chem. Umschau 1922, 120, 127.)** Die Ursache dieser Selbsterhitzung wasserarmer, aus trocknenden oder halbtrockenen Ölen hergestellter Seifen mit großer Oberfläche ist noch nicht erkannt. Man nimmt an, daß entweder Oxydationswirkung oder intramolekulare Umlagerung der Grund ist. Vgl. **ebd. 1922, 151.**

Das beste Seifenpulvermaterial erhält man durch Trocknen und Mahlen reiner Kernseifen mit einem Gehalt von 80—85% verseiftem Fett im Gemenge mit calcinierter Soda, doch sind diese Produkte viel zu teuer und man fertigt daher eigens zu dem vorliegenden Zweck einen billigeren Seifenleim aus Olein an, den man mit der nötigen Menge angewärmten Wassers vereinigt und schließlich mit Soda vermischt. Noch billigere Produkte werden umgekehrt hergestellt dadurch, daß man einer heißgesättigten Sodalösung den Seifenleim oder auch nur Olein beimischt.

Der gewonnene Seifenpulverbrei wird dann auf Walzen gekühlt, im Luftstrom zum Erstarren gebracht und zu Pulver gemahlen. Vorschriften zur Herstellung von Seifenpulvern in verschiedenen Preislagen bringt **Engelbrecht** in **Seifenfabr. 1908, 58. 79** u. **101.** Vgl. **ebd. S. 529.**

In **Seifens.-Ztg. 1918, 336** berichtet **J. Ortner** über Seifenpulver, ihre Herstellung aus harzfreiem Fettansatz, die Mitverwendung von Wasserglas, Borax (Kochsalz soll wegen der Verminderung der Schaum- und Reinigungskraft der Seife nicht zugegeben werden) und schließlich über die Einverleibung saponinhaltiger Auszüge, Terpentinöl, Kienöl, Salmiakgeist und sauerstoffabgebender Chemikalien in die Seifenmasse. Vgl. **Jahrg. 1911, 226** u. **921.** Das Wasserglas verleiht dem Seifenpulver größere Härte, so daß es sich leichter mahlen läßt. Borax wird wegen des hohen Preises nur wenig verwendet, Terpentinöl gelangt in der Menge von 2—3%, Natriumperborat mit einem Gehalt von 10,4% Sauerstoff zur Anwendung.

Ein Zerstäubungsverfahren zur Herstellung von Seifenpulver ist in **D. R. P. 99 954** beschrieben.

Ein Verfahren zur Herstellung von Seifenpulver aus wasserhaltiger Seife durch Zerstäuben der in einem Druckbehälter erhitzten Seife ist dadurch gekennzeichnet, daß die Seife nicht wie sonst unter plötzlicher Druckentlastung in einem Raum geschleudert wird, wobei leicht Klumpenbildung eintritt, sondern durch von unten eingeführten Dampf hoch erhitzt unter Aufrechterhaltung des Dampfdruckes in den Reaktionsraum geblasen wird. (**D. R. P. 208 193.**) Nach dem Zusatzpatent arbeitet man mit überhitztem Dampf oder hoch erhitzter Luft, die man der auf den geeigneten Druck gebrachten Seifenmasse bzw. Sodalösung erst in dem Zerstäubungsapparat zuführt. (**D. R. P. 232 698.**)

Über Herstellung und Kalkulation der Seifenpulver siehe **Seifens.-Ztg. 1918, 1190 f.**

Ein vorwiegend mechanisches Verfahren zur Erzeugung von Seifenpulver aus einem schaumig geschlagenen Gemenge von Seife und Soda, das man in einen unterkühlten Raum einbläst, ist in **D. R. P. 310 123** beschrieben.

Zur Herstellung von Seifenblättern eignet sich eine gute, trockene, mit Ricinusöl versetzte Glycerinseife, die die Geschmeidigkeit besitzen muß, daß sie beim Hobeln nicht brüchig wird. Nähere Angaben von **H. Maurer** finden sich in **Seifens.-Ztg. 41, 1319.** Vgl. **J. Schaal** in **Seifenfabr. 35, 577.**

H. Mann beschreibt in seinem Buche (l. c.) die Herstellung des Seifenpapiers: Man bestreicht dünnes, zähes und rauhes in Rahmen gespanntes Papier mit Glycerinseife, die sehr wenig Wasser enthält und neuerdings auch ganz ohne Alkohol hergestellt wird in Form ihrer wässerigen Lösung, trocknet die bestrichenen Blätter zweckmäßig durch bewegte Luft und zerschneidet die Papierblätter in Blättchen von der gewünschten Größe, die dann ähnlich wie Puderpapier in ein Heft gebunden werden. Vgl. **D. R. P. 199 662** und **Seifens.-Ztg. 1911, 79.**

Nach **Südd. Apoth.-Ztg. 1911, 354** werden Seifenblätter hergestellt durch Tränken von dünnem Seifenpapier mit einer 75—82° warmen Lösung von 60 Tl. trockener Glycerinseife, 50 Tl. gewöhnlicher neutraler Seife und 10 Tl. Glycerin in 30 Tl. Spiritus. Das Papier wird vor der Behandlung mit etwas Terpentinöl befeuchtet, wodurch es leichter trocknet und ein glänzendes Aussehen erlangt.

Nach **D. R. P. 332 785** bedruckt man zur Herstellung von Seifenblättern ein Papierblatt mittels Schablone, Stempel oder Letternsatzes mit einer dickflüssigen Seifenmasse.

438. Vorschriften zur Herstellung von Seifenpulvern.

Grundvorschrift zur Herstellung von Seifenpulver (nach **Seifens.-Ztg. 1911, 1255** u. **1278**). Ansatz: 100 kg Fettsäure, 50 kg Natronlauge (40° Bé), 130 kg Wasser und 120 kg calcinierte Soda. Die ganze Lauge, ca. 60—80 kg Wasser und 5 kg Soda werden im Kessel zu gelindem Sieden gebracht, worauf man unter Rühren die Fettsäure in flüssigem Zustande beifügt. Die Verseifung erfolgt ruhig und gleichmäßig und es entsteht eine kompakte, dickflüssige Seifenmasse, die nach gutem Umrühren noch der Abrichtung bedarf, da der Leim meist noch überschüssiges kaustisches Alkali enthält, das er zur sicheren vollständigen Verseifung des Fettes haben muß. Zur Prüfung entnimmt man ein erbsengroßes Stückchen erkalteten Seifenleims, bringt es in ein Reagensglas, fügt 2—3 ccm Alkohol (96%) nebst einigen Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung hinzu und erhitzt zum Sieden, worauf eine kräftige, auch nach dem Erkalten bleibende Rotfärbung eintreten soll, die als Beweis der vollständigen Verseifung des Fettes gelten kann. Wenn dies nicht der Fall ist, fügt man der Seifenmasse im Kessel so lange Fettsäure in kleinen Portionen zu, bis eine entnommene Probe beginnt sich mit Phenolphthalein rosarot zu färben, ohne daß die Färbung nach dem Erkalten verschwindet, was das Vorhandensein von unverseiftem Fett wegen Mangels an kaustischem Alkali bedeuten würde. Dieses ist dann in entsprechenden Mengen hinzuzufügen. Tritt jedoch eine bleibende, nicht allzukräftige Rötung der Probe ein, so kann der eigentliche Verseifungsprozeß als vollendet angesehen und mit der Abkühlung und Füllung begonnen werden. Man fügt zunächst unter Rühren das restierende Wasser hinzu, wobei eine vollständige Nachverseifung der etwa dem Verseifungsprozeß entgangenen Fetteilchen eintritt und hierauf in Portionen und unter guter Verteilung die restierende calcinierte Soda. Bei eintretender Abkühlung bröckelt die Masse auseinander und kann nunmehr auf Horden oder auf Zementfußböden zur vollständigen Erkaltung ausgebreitet werden. Sie wird

dann in einer mit Vorbrecher versehenen Mühle gemahlen und gesiebt. Zur Herstellung eines sauerstoffabgebenden Präparates fügt man noch während des Mahlens 10% Perborat **[456]** hinzu und weiter zwecks Verhinderung der schädlichen Wirkung von etwa vorhandenem kaustischen Alkali ca. 3—5% Natriumbicarbonat. Das Pulver ist kühl und trocken zu lagern.

Wasch- oder Seifenpulver kann man aus flüssiger Seifenmasse nach **D. R. P. 310 122** in der Weise erhalten, daß man die Seifenmasse unter ständigem Rühren unter ihrem Gefrierpunkt abkühlt und dann allmählich auf Normaltemperatur anwärmt. Es resultiert ein feines Krystallmehl, dessen Bildung den Mahlprozeß überflüssig macht. Nach dem Zusatzpatent setzt man der flüssigen Seifenmasse flüssige Luft zu, die nicht nur unterkühlt, sondern auch oxydierend und bleichend wirkt. **(D. R. P. 310 625.)** Vgl. **D. R. P. 310 626 [464].**

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Seifenpulver aus einem Gemisch von calcinierter Soda, Wasser und Seife, die man durch Einblasen kalter Luft trocken rührt, sind in **D. R. P. 299 986** beschrieben.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 32** wird ein sehr billiges Seifenpulver für Warenhäuser erhalten durch Verseifung von 40 kg Abfallcocosöl und 40 kg Olein mit 80 kg 25grädiger Ätznatronlauge. Man verarbeitet den klaren Seifenleim mit 100 kg calcinierter Soda in 300 l Wasser und krückt zuletzt noch 450 kg trockene Soda ein. Man kann auch Kernseifenabfälle verwenden und, um dem Seifenpulver ein fettiges Aussehen zu verleihen, etwas weiße Silberseife hinzufügen. Die dünnausgebreitete Masse wird in erkaltetem Zustande gemahlen.

Oder man verseift (**S. 371** dess. Jahrg.) ein Gemenge von 150 Tl. Palmkernöl mit 150 Tl. 25grädiger Ätznatronlauge in der Siedehitze zu einem klaren Seifenleim, den man mit einer Lösung von 50 Tl. Ammoniaksoda in 300 Tl. Wasser vermehrt. Zum Schluß krückt man noch 350 Tl. calcinierte Soda ein, läßt erstarren und pulvert.

Zur Herstellung eines Seifenpulvers, das beim Lösen in der zehnfachen Wassermenge eine feste Gallerte gibt, verseift man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 301** 300 kg Talgfettsäure oder 200 kg Talg und 100 kg Olein mit 195 kg 30grädiger Ätznatronlauge zu einem klaren Leim, arbeitet 500 kg Ammoniaksoda ein und mahlt die Masse zu Pulver.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 55** wird ein Veilchenseifenpulver mit 20% Fettgehalt hergestellt, indem man 300 kg Kernseifenabfälle in 300 kg Wasser löst und 400 kg trockene Soda einkrückt. Die dünnausgegossene Masse wird nach 2—3 Tagen gemahlen; man parfümiert das Pulver pro 100 kg mit 500 g Iriswurzelpulver, 500 g Tolubalsam, je 5 g Iris- und Nelkenöl und 10 g Moschuspulver. „Flammers Seifenpulver" enthält 15—20% Fett, im übrigen Soda und Wasser und dürfte mit Citronellöl, Safrol u. dgl. parfümiert sein.

Zur Herstellung von Seifenpulver verseift man Cocosfett nach **A. P. 1 007 680** mit der doppelten theoretischen Menge Alkali, setzt (auf das Fett bezogen) die gleiche oder doppelte Wassermenge zu und erhitzt nach vollständiger Verseifung mit der entsprechenden Menge Cocosfettsäure bis zur vollständigen Verseifung auch dieses Fettzusatzes. Der Seifenleim wird dann mit Luft zum Schaum geschlagen, der sich in erstarrtem Zustande leicht pulvern läßt. Die Trocknung des Produktes erfolgt wegen der großen Oberfläche sehr rasch schon bei 60—80°.

Nach **A. P. 1 040 580** verseift man die Fette zur Erzeugung von Seifenpulvern nicht auf dem üblichen Wege, sondern man verrührt durch Auspressen gewonnene Ölsäure mit so viel calcinierter Soda und Wasser, daß mit Unterstützung der auftretenden Reaktionswärme ein trockenes Pulver entsteht. Die erhaltene Seife ist sehr leicht löslich, und die Lösungen gelatinieren sogar in konzentriertem Zustande nicht.

Nach **D. R. P. 94 098** erhält man ein Seifenpulver durch Verseifung von 100 kg reinem, tierischem Fett bei 75° mit 96 l 35grädiger Natronlauge, dann fügt man 180 l 28grädige Leimlösung, die stets frisch bereitet sein muß, und evtl. noch 80 kg Wasserglas hinzu. Das so gewonnene fein gekörnte Produkt wird getrocknet, nach 48 Stunden gesiebt und verpackt.

Zur Herstellung eines Seifenpulvers, das auch mit hartem und salzhaltigem Wasser stark schäumt, erhitzt man nach **A. P. 902 750** Cocosnußöl mit Cocosnußmehl auf 100—130°, verseift mit starker Natron- oder Kalilauge bei 80—90°, füllt die Seife und körnt und siebt die erkaltete Masse.

Die Fabrikation des Thompsonschen Seifenpulvers ist in **Seifens.-Ztg. 1905, 260** beschrieben, siehe auch **S. 174** u. **476** (Seifenpulver mit 25% Fettgehalt). Weitere Angaben über die Zusammensetzung von Thompsons Seifenpulver (rund 20% Cocos- oder Kernöl und 80% Kernfett) und die Untersuchung des Präparates bringt **K. Braun** in **Seifenfabr. 34, 1210.** — In **Apoth.-Ztg. 30, 150** (vgl. **Klosmann, Seifens.-Ztg. 1887, 521**) beschreibt derselbe Verfasser die Herstellung eines gleichwertigen Präparates im Haushalt durch inniges Vermischen von 200 g Seifenpulver, 60 g Kernseife und der Lösung von 140 g Krystallsoda.

Zur Herstellung fettarmer Waschpulver mischt man z. B. 11 Tl. eines 45proz. Seifenleimes mit 50 Tl. calcinierter Soda und 49 Tl. Wasser und pulvert die während des Rührens teigartige, nach dem Erkalten feste Masse unter Zusatz von Salmiak oder Saponin (Kieselgur oder Ton sind weniger zu empfehlen) oder mischt noch einfacher 10 Tl. eines 50proz. Seifenpulvers mit 90 Tl. Krystallsoda und 10 Tl. calcinierter Soda. **(Seifenfabr. 36, 461.)**

Zur Herstellung eines Salmiakterpentinseifenpulvers löst man 200 Tl. einer unter Zusatz von Salmiak und Terpentin hergestellten Kernseife in heißer Sodalösung (180 Tl. calcinierte Soda auf 300 Tl. Wasser), krückt 200—300 Tl. Mahlrückstände ein, läßt den steifen Brei während 12—15 Stunden erhärten, pulvert dann und setzt dieses Pulver fadenförmiger Salmiakterpentinseife zu. **(D. R. P. 82 424.)** — Vgl. auch **[465].**

Ein besonders für ärztliche Zwecke empfohlenes Seifenpulver erhält man nach **Paschkis, Techn. Rundsch. 1906, 518,** durch inniges Vermengen von 900 Tl. gepulverter Kernseife, 50 Tl. Boraxpulver, 50 Tl. Zinkoxyd und der entsprechenden Menge des gewünschten Riechstoffes.

Nach **D. R. P. 229 141** verlieren Seifenpulver, Waschmittel, Seife, Soda und ähnliche hygroskopische Stoffe durch Beimischung von äußerst feinverteilter Infusorienerde die Neigung Wasser anzuziehen und sich während des Lagerns klumpig zusammenzuballen, so daß man diese Substanzen in haltbare staubtrockene Pulver überführen kann.

Füllende und wirksame Seifenzusätze. Saponin. Waschmittel.

439. Literatur und Allgemeines über gefüllte Seifen und Waschmittel.

Walland, H., Kenntnis der Wasch-, Bleich- und Appreturmittel. Berlin 1912.

Vorschriften für die Herstellung von seifenhaltigen und seifefreien Kunstschmierseifen mit Leim, Casein, Melasse, Pflanzenschleim usw. als Bindemittel, Soda- oder besser Pottaschelösung als Zusatz, Saponin zur Erhöhung der Schaumkraft und so viel erdigen Materialien, daß eine salbenartige Masse entsteht, finden sich in **Seifens.-Ztg. 48, 553,** ferner in den Abhandlungen von **Andés** bzw. **M. Bottler** in **Erf. u. Erf. 48, 579** bzw. **Kunststoffe 6, 301;** vgl. **Chem.-techn. Ind. 1916, Nr. 21/22, 1.**

Über Herstellung von Schmier- und Stückseifenersatzpräparaten siehe auch **K. Löffl, Seifens.-Ztg. 1916, 572.**

Über Kriegsseife mit Kaolin als Füllmittel, Perverbindungen als reinigende und Panamarindenspänen oder Harzseifen als schaumerzeugende Mittel, ferner über Schmierseifenersatzprodukte mit Wasserglas, Soda oder Ammoniak und Ton siehe **H. Kühl, Seifens.-Ztg. 1917, 131.**

Die KA - Seife der Kriegsjahre wurde nach **K. Löffl** aus 17% fettsaurem Alkali, 3% verseifbarem Harz, 30% Kaolin zur Erhöhung der Bindekraft und Plastizität, 30% Kieselkreide zur Erhöhung der Reinigungskraft und 20% Talkum zur Erhöhung der Geschmeidigkeit und des fettigen Griffes hergestellt. **(Seifens.-Ztg. 48, 665 u. 686.)**

Die Herstellung der österreichischen Kriegsverbandsseife ist in **Seifenfabr. 38, 403** beschrieben, jene der ungarischen Kriegsseife, ihre Darstellung und Untersuchung in **Pharm. Ztg. 1917, 144.**

Eine Zusammenstellung der Patente über die während des Krieges bekanntgewordenen und patentierten Seifenpräparate bringt **S. Halen** in **Kunststoffe 9, 86.**

Über die Waschmittel der Notzeit schreibt **H. Kühl** in **Seifens.-Ztg. 1922, 677.**

Anleitungen zum Füllen der Seife mit den verschiedensten Mitteln finden sich z. B. in **Seifens.-Ztg. 1890** und **Seifens.-Ztg. 1889** in großer Zahl. Vgl. auch zahlreiche Vorschriften in den vorhergehenden Kapiteln.

Über Waschmittel, namentlich Gemische von Soda und Seife meist unter Wasserglaszusatz, ferner Tetrachlorkohlenstoff und Terpentinöl als fettlösende Mittel, Chlorkalk, Bleichlauge, Superoxyde und Perborate als bleichende Mittel siehe **Seifens.-Ztg. 42, 697.**

Den Verkehr mit fettlosen Waschmitteln erörtert **Stadlinger** in **Zeitschr. f. öff. Chem. 1920, 122.**

Die Beurteilungsnormen für Wasch- und Reinigungsmittel erörtert **H. Stadlinger** in **Chem. Umschau 1922, 5, 10, 79.**

Seife ist das Alkali-, Erdalkali- oder Metallsalz einer Fett- oder Harzsäure, daß normalerweise Salze, Wasser, Glycerin, Unterlauge u. a. der Fabrikation entstammende Stoffe enthält. Durch Zusatz anderer Substanzen entstehen gefüllte Seifen, bzw. durch völligen oder großteiligen Ersatz der Fett- oder Harzsäuren Seifenersatzprodukte.

Das Füllen der Seifen ist bei uns zur Gewohnheit geworden, d. h. es haben sich die Preise nach jenen Handelsprodukten gebildet, die einen gewissen Füllungsgehalt von vornherein besaßen, und es würden naturgemäß, wenn heute nur ungefüllte Seifen auf den Markt kämen, die Preise dementsprechend in die Höhe schnellen. Die Güte der englischen und amerikanischen Seifen war seit jeher nicht durch die Verwendung besonders reiner Ausgangsmaterialien, sondern in erster Linie durch ihren Mangel an Füllmitteln bedingt. Es ist daher dem Vorschlage von **Eichhoff,** Kosmetik für Ärzte, Leipzig und Wien 1902, S. 49 zuzustimmen, wenn er befürwortet, daß alle Seifen, die sog. Füllmittel enthalten, also im Sinne z. B. der Nahrungsmittelgesetzgebung gefälscht sind, mit der Bezeichnung „Kunstseifen" zu versehen seien. — Man füllt die Seifen mit Mineralstoffen, Stärke, Leim, Papier, Asbest oder sorgt während der Herstellung dafür, daß die Seifenmasse einen beträchtlichen Gehalt an Unterlauge oder Wasser behält. Von dieser Art der Füllung ist das Mischen der Seife mit Stoffen zu unterscheiden, die der Grundmasse zur Erzielung eines besonderen Vorteils, z. B. zur Erhöhung der Reinigungskraft, beigegeben werden. In diesem Sinne sind auch die Seifen mit einem Gehalt von Teer, Heilstoffen usw. gefüllte Produkte.

Die zur Einsparung von Fett und Öl den Seifen und Waschmitteln zugesetzten Füllmittel kann man nach **G. Hauser** einteilen in solche mit chemischer Lösungswirkung, also vorwiegend Alkalien, solche, die wie reine und chlorierte Kohlenwasserstoffe physikalische Lösungskraft ausüben, dann in emulsionserzeugende bzw. emulsionsfördernde Füllmittel und schließlich Zusätze, die rein mechanische Wirkung ausüben ohne dabei die Gewebsfasern zu sehr abzunutzen. In diesem Sinne sind Seifenpulver mit hohem Sodagehalt und einigen Prozenten Fettsäure die

besten Waschmittel, besonders dann, wenn man die emulsionsverbessernden Ammonsalze zusetzt. Für feste Seifen bleibt trotz seiner aggressiven Wirkung auf die Fasern das Wasserglas das Hauptfüllmittel, dem sich während des Krieges noch das Talkum zugesellte, da Stärke, Zucker oder Dextrin nicht in Betracht kamen.

Über die Gewinnung und Verwendung, chemische Beschaffenheit und das Verhalten der anorganischen (Wasser, Pottasche, Soda, Kalium- und Natriumchlorid, Wasserglas, auch Talkum und Glaubersalz) und organischen (Stärke, Casein, Kastanienmehl, Saccharose, evtl. auch isländisches Moos und Cocosleim) Seifenfüllmittel berichtet **Engelbrecht** in **Seifenfabr. 1908, 249.**

Natriumbisulfat und -bisulfit, die vor der Verwendung neutralisiert werden müssen, kamen nur im Notfall in Betracht. Als Sodaersatz waren während des Krieges Salzgemische, bestehend aus den Sulfaten und Chloriden des Kaliums, Natriums, Calciums und Magnesiums im Handel. **(K. Löffl, Seifens.-Ztg. 1917, 291 u. 312.)** Vgl. **Seifenfabr. 36, 107.**

Die aus Kernfetten hergestellten Seifen sind ihrer derben Konsistenz wegen nicht befähigt so große Mengen von füllenden, kolloidalen und Elektrolytlösungen aufzunehmen wie die Leimfettseifen.

Auch aus theoretischen von **F. Goldschmidt** und **L. Weißmann** abgeleiteten Gründen ergibt sich für die Praxis die qualitativ längst bekannte Tatsache, daß ein Seifenleim, um gelatinierungsfähig zu werden, um so größeren Elektrolytzusatz braucht, je verdünnter er ist. Die gelatinierende Füllung ist daher einer Seife von sehr niedrigem Fettsäuregehalt erst nach beendeter Verseifung zuzusetzen. **(Zeitschr. f. Elektrochem. 18, 380.)** Um nun auch den Seifen aus Kernfetten größere Mengen von Füllung einverleiben und so harte Kern-, Halbkern- und Leimseifen herstellen zu können, setzt man den gewöhnlichen Fetten und Fettsäuren nach **D. R. P. 250 164** geblasene oder polymerisierte oder Fette und Fettsäuren zu, die Halogen- oder Säureradikale enthalten.

Von den gefüllten Seifen zu den seifefreien Waschmitteln gibt es zahllose Übergänge, d. h. die Bezeichnungsweise ist, solange sie nicht festgelegt wird, kein Kennzeichen für die Art der Ware. Am einfachsten wäre es, die Waschmittel nach ihrem wertvollsten Bestandteil zu unterscheiden, zu handeln und dementsprechend z. B. als Seife mit 60% Fettsäuregehalt, Waschpulver mit 5% Peroxyd usw. zu bezeichnen. **Fuhrmann** teilt die Waschmittel je nach ihrer Zusammensetzung in vier Gruppen ein, deren erste Superoxyde, Perborate und Percarbonate, in der zweiten gemischt mit anorganischen Salzen enthält, während die dritte und vierte Gruppe durch Waschmittel gebildet wird, in denen außer den genannten Stoffen noch Seife, Harz- oder Fettsäuren mit verarbeitet werden. **(F. Fuhrmann, Seifens.-Ztg. 1909, 122.)** Oder nach **P. Krais** in drei Gruppen: Waschmittel, die nur Soda oder Bleichsoda enthalten, dann solche, die aus Seife und Soda bestehen, und schließlich Waschpulver, denen ein Oxydationsmittel (Natriumsuperoxyd oder Perborat) beigegeben ist. Die letzteren Präparate sind für farbige Sachen zu verwerfen, da sie die Farben der Gewebe sehr stark angreifen. **(Chem.-Ztg. 1909, 1020.)**

Man unterscheidet ferner: Kapillaraktive Waschmittel, die durch Bildung von Emulsionen den Schmutz von der Unterlauge ablösen (Seife), ferner alkalisch wirkende Waschmittel, die wie Soda, Wasserglas, Pottasche, Borax oder Natriumphosphat Schmutz oder Substrat oder beide durch schwache Alkaliwirkung quellen, wodurch die mechanische Ablösung des Schmutzes erleichtert wird, und schließlich mechanisch wirkende Mittel, zu denen in erster Linie gewisse Tone zählen, die jedoch keine größeren Mengen indifferenter Salze enthalten dürfen. **(Seifenfabr. 1917, 66.)**

In die Wäsche nicht schädigenden Seifenpulvern soll das Verhältnis von Seife zu wasserfreier Soda 1 : 1 sein. Für Wollstoffe verwendet man unter Vermeidung der Soda Salmiakwaschmittel, zur Entfernung von Fettflecken nimmt man am besten Terpentin- und Salmiakterpentinseifenpulver. Bei Zusatz von Borax zu Seifenpulvern muß er mindestens 5% an wasserfreiem Salz betragen. Zur Erhöhung der Waschkraft und zur Herabminderung des Sodaverbrauches setzt man kolloidale Stoffe, z. B. Ton, zu. **(Seifens.-Ztg. 1921, 1046.)**

Die Ausbeuteberechnung bei Seifen auf Grund des Gesamtfettsäuregehaltes des Ansatzes erläutert **O. Bänninger** in **Seifens.-Ztg. 48, 78, 98** u. **121.**

440. Literatur und Allgemeines über Saponine.

Kobert, R., Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen. Stuttgart 1917.

Über Naturprodukte mit seifenähnlichen Eigenschaften berichtet **Wiese** in **Prometheus 28, 791.**

Siehe auch die Arbeit von **Meyer** über die Saponine und ihre Verwendung in **Zeitschr. f. Öl- u. Fettind. 1921, 586.**

Über einheimische Saponinpflanzen siehe **Archiv f. Chemie u. Mikroskopie, 11. Jahrg.,** Frick, Wien 1918. Vgl. **R. Kobert, Kosmos 1918, 106** und **G. Buchner, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1917, 101.**

Siehe ferner die ausführliche Abhandlung von **C. Hesse** in **Liebigs Annalen 261, 371.** Vgl. auch die Arbeit von **M. Bottler** in **Kunststoffe 1917, 73** über Saponine und deren Verwendung.

Zu den Naturprodukten mit seifenähnlichen Eigenschaften zählt in Europa neben der Roßkastanie vor allem das Seifenkraut und die Abendlichtnelke, ferner in Südeuropa auch das Gipskraut und das Löwenblatt, die **J. Wiese** im einzelnen in **Seifenfabr. 1909, 439, 440, 461** u. **462**

beschreibt. Die Wurzeln einiger dieser Pflanzen können, wie es schon im Altertum geschah, heute noch zur Herstellung von Abkochungen verwendet werden, die weder Farbe noch Stoff angreifen und darum bei der Reinigung sehr empfindlicher Gewebe und Spitzen der Seife vorzuziehen sind.

Über die erste Anwendung des Namens Saponin schreibt **P. Diergart** in **Chem.-Ztg. 1921, 1265.**

Saponine sind im Pflanzenreiche weit verbreitete farblose, amorphe, zum Teil giftige Stoffe, die im trocknen Zustande zum Niesen reizen (daher Anwendung in der Schnupftabakindustrie), einen kratzenden Geschmack besitzen und im Wasser so leicht zu einer meist kolloidalen, stark schäumenden Flüssigkeit löslich sind, daß z. B. 10—12stündiges Stehenlassen von Kastanienmehl mit Wasser genügt, um eine kräftig schäumende Seifenlösung zu erhalten. Aus diesen Lösungen lassen sich die Saponine aussalzen oder durch starken Alkohol fällen, während sie in verdünntem Alkohol besonders in der Wärme löslich sind. Die Giftwirkung der Saponine beruht auf ihrer Eigenschaft die roten Blutkörperchen zu lösen und sich unter Zersetzung des Stromas mit dessen Vecethin und Cholesterin zu verbinden. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Saponine anfangs mit gelber Farbe, die allmählich in Rot und schließlich in Blaugrün übergeht. Als schwache Säuren lassen sie sich durch neutrales Bleiacetat fällen, zum Teil sind sie jedoch indifferente Körper, sog. Sapotoxine, die erst durch basisches Bleiacetat oder Barytwasser niedergeschlagen werden. Bei der hydrolytischen Spaltung entstehen neben Traubenzucker auch noch andere Zuckerarten, sog. Sapogenine, amorph, in Wasser unlöslich und von unbekannter Konstitution.

Die Saponine gleichen den Seifen nicht nur in der amorphen Struktur und in der leichten Aussalzbarkeit, sondern vor allem in der Schaumkraft ihrer neutralen und alkalischen Lösungen, wobei sie den Schmutz abheben, ohne jedoch, wie die Seifen es tun, die Gewebe und Farben anzugreifen. Auch darinnen gleichen die Saponine den Seifen, daß sie kaum dialysierbar sind und ebenfalls hämolytisch wirken. **(R. Kobert, Seifens.-Ztg. 39, 388 u. 413.)**

Besonders die vor einiger Zeit in den Handel gebrachten Rübensaponine oder auch das Pulver reifer, geschälter Kastanien, die neben 10% glucosidischem Saponin noch etwa 28—35% Stärke enthalten, reihen sich als Naturseifen den in dieser Hinsicht künstlichen Fettseifen gleichwertig an. Es empfiehlt sich die Präparate als Füllmittel für Seifen zu verwenden, da auf diese Weise der Waschwert der Seifen erhöht und zugleich an stärkehaltigen Füllmitteln gespart wird. **(Kobert, Seifenfabr. 34, 953.)**

Der Saponinreichtum einer Pflanze ist nicht notwendigerweise auch mit der höheren reinigenden Wirkung vereinigt. So reinigt z. B. die Quillajarinde wesentlich besser als die viel saponinreichere Seifenwurzel, weil der Zellenaufbau der ersteren günstigere Lösungsverhältnisse bedingt. **(Annalen d. Landw. 44, 153 ff.)**

Außer zur Erhöhung der Benetzbarkeit von mit Wasser schwer benetzbaren Stoffen kann das Saponin auch dazu dienen, Lebertran, Ricinusöl usw. in beständige Emulsionen überzuführen oder Gase in wässerigen Flüssigkeiten festzuhalten. Die Neigung der Saponinlösungen zur Schaumbildung wird bei der Bereitung von Seifen, Kohlensäure- oder Sauerstoffbädern, Limonaden und bierartigen Flüssigkeiten ausgenützt, abgesehen davon, daß die Saponine auch als natürliche Bestandteile gewisser Nahrungs- und Genußmittel, z. B. des Spinats, und als Zusätze zu Arzneimitteln Bedeutung besitzen. Über die Zusammensetzung, Klassifikation, Herstellung und alles sonst Wissenswerte über die Saponine unterrichtet eine Arbeit von **R. Kobert** in **Chem. Ind. 39, 120.**

Über die Verwendung des Schepti, das ist die Frucht der Phytellaca abyssinica, zur Gewinnung von Waschmitteln und zur Darstellung eines saponinhaltigen Bandwurmmittels siehe **Pharm. Ztg. 58, 709** (Wissenschaftl. Mitteilungen).

Es sei darauf verwiesen, daß Saponine starke Fischgifte sind, worauf bei Verwendung saponinhaltiger Wasch- und Walkmittel hinsichtlich der erhaltenen Abwässer insofern Bedacht zu nehmen ist, als man diese vor dem Ablssen durch Zusatz von Cholesterin entgiften muß. Nach **L. Weil, Seifens.-Ztg. 1912, 82** darf Saponin als Zusatz für Toiletten- und Rasierseifen keinesfalls verwendet werden, da es, schon in kleinen Mengen in die Blutbahn gebracht giftig wirkt und auch auf den Schleimhäuten des Auges und der Nase Entzündungen verursacht.

441. Quillaja-, Bulnesia-, Sulfitablaugesaponin.

Zur technischen Gewinnung des Saponins eignet sich die Seifenwurzel, das Panamaholz, die Kastanie und die Sapindusnuß, deren Schalen so wie die Rinde des Seifenrindenbaumes etwa die gleiche Menge mit Petroläther gewinnbarer Extraktivstoffe, jedoch über 37% Saponine enthalten, während im Petrolätherextrakt der Rinde nur 4,7% weißes Saponin und 3% Quillajasäure vorhanden sind. Aus den einheimischen Kastanien vermag man durch Extraktion mit Petroläther und 60proz. Spiritus ein für die Seifenfabrikation brauchbares Öl, ferner ein hochwertiges Mehl und gerbstoffreiche Schalen gewinnen. In **Seifens.-Ztg. 43, 388, 401** u. **419** finden sich Vorschriften zur Reindarstellung des Saponins und seiner Verwendung in Seifen.

Nach **Seifens.-Ztg. 1912, 500** erhält man den Quillajaextrakt durch längeres Kochen der Rinde, die etwa 9% Saponin enthält, mit der 10—20fachen Menge Wasser, worauf man filtriert, den Extrakt etwas eindampft und ihn je nach seiner Dicke dem Seifenleim in der Menge von 2—10% zusetzt. Soll ebenso ein besonders schaumkräftiges Seifenpulver (s. d.) hergestellt werden, so krückt man dann wie üblich in die Masse die trockene Soda ein.

Zur Reinigung von Quillajarindenextrakt dampft man ihn in flachen Pfannen sehr langsam ein, wobei sich die Harze zu Boden setzen, zieht die klare Lösung ab und entfernt aus ihr die noch vorhandenen schleimigen Stoffe mit Zinkstaub und Oxalsäure oder schwefliger Säure, so daß nicht nur mechanisch die Verunreinigungen niedergeschlagen werden, sondern zugleich auch durch den entstehenden Wasserstoff Reduktion der färbenden Bestandteile stattfindet. **(D. R. P. 98 704.)**

Oder man kocht z. B. 150 Tl. Rinde zweimal mit je 600 Tl. Wasser aus, dem man 5—7 Tl. Formaldehyd und später bis zur schwachsauren Reaktion verdünnte Schwefelsäure zugesetzt hat, dampft die filtrierte Lauge im Emailkessel zum Sirup ein, läßt 12 Stunden stehen, filtriert den abgeschiedenen Gips ab und dampft den Extrakt im Vakuum zur Trockne. Das gelblichgraue Pulver löst sich klar in Wasser, die Lösung gibt einen dichten, haltbaren Schaum. **(D. R. P. 116 591.)**

Zur Darstellung hochprozentigen Saponins behandelt man Quillajarindenextrakt mit Aluminiumsulfat und Schlämmkreide, filtriert und dampft das Filtrat ein. Gegenüber dem bisherigen Verfahren der Rindenauslaugung mit Alkohol, Abscheidung des Saponins aus der alkoholischen Lösung durch Abkühlung, Wiederauflösung in Wasser, Ausfällung mit überschüssigem Barytwasser, Wiederauflösung in Wasser, Bariumentfernung durch Kohlensäure, Eindunsten des Filtrates und Fällung des Saponins mittels Alkohol-Äthermischung ist vorliegendes Verfahren wesentlich einfacher und billiger und führt ebenfalls zu einem hochprozentigen, reinweißen Produkt. **(D. R. P. Anm. Sch. 40 811, Kl. 8 i.)**

Ein ähnliches Präparat wird nach **D. R. P. 250 125** aus Panamarinde hergestellt, die man mit geringen Mengen von Salzen, die wie Natriumsulfit und primäres Kaliumsulfat bei ihrer Auflösung in Wasser schweflige Säure liefern, verreibt. Diese entfärbt dann den entstehenden Saponinextrakt ohne das Saponin selbst anzugreifen.

Zur Unterdrückung der Staubentwicklung bei der Verarbeitung von Panamarinde (Quillajarinde) imprägniert man sie mit hygroskopischen Körpern wie Kaliumchlorid oder Zinkchlorid, ferner mit einer konzentrierten Boraxlösung und schließlich mit Lösungen klebender Substanzen (Leim, Dextrin, Zucker) mit oder ohne Zusatz von Salicylsäure oder anderen Mitteln bactericider Wirkung. **(D. R. P. 264 163.)**

Zur Gewinnung eines ungiftigen Saponins aus den Pflanzenbestandteilen von Bulnesia Sarmienti und Guajacum officinale versetzt man den wässerigen Auszug der Rinde, Blätter, Zweige oder Wurzeln mit Bleiacetat, fällt so das saure Saponin, versetzt das Filtrat mit basischem Bleiacetat und zerlegt diesen letzteren Niederschlag, der frei von der zuerst ausgefällten giftigen Saponinsäure ist, mit Schwefelwasserstoff. **(D. R. P. 156 954.)**

Zur Gewinnung von neutralem Saponin aus Sulfitablauge verdünnt man 10 Tl. der auf 35—37° Bé konzentrierten Lauge mit 10 Tl. Wasser, fügt 10 Tl. Salzsäure und 60 Tl. gesättigte Kochsalzlösung zu, filtriert das abgeschiedene Saponin, wäscht es mit Kochsalzlösung und trocknet es. **(D. R. P. 311 139.)**

442. Kastaniensaponin.

Nach **K. Löffl, Chem.-Ztg. 1916, 296,** verarbeitet man in Frankreich, Algier und auf Korsika die Roß- sowie die Edelkastanie, jedoch getrennt, mit ihren Schalen, deren Verwertung wichtig ist, weil der aus ihnen gewonnene Gerbstoff einen Teil der Spesen deckt. Die gemahlenen Kerne verarbeitet man an den genannten Orten zuerst mit einem Fettlösungsmittel, dann mit 60proz. Sprit, wäscht das Gut wiederholt mit 65—70° warmem Wasser aus und erhält so ein lockeres, gelbliches Mehl, oder kocht es mit Wasser und gewinnt dann ein weißeres, jedoch aufgeschlossenes Pulver, das der Hauptsache nach aus Stärke besteht. Der Spritextrakt bildet etwa 50proz. Rohsaponin. Nach einem anderen Verfahren behandelt man die gemahlenen Samen im Extraktionsapparat mit 60proz. Sprit, dem man die auf 5% Öl berechnete Ätzkalimenge zusetzt, destilliert aus dem Extrakt den Sprit ab und vermischt den zurückbleibenden gummiartigen Sirup zur Bereitung einer vorzüglichen milden und gut waschenden Textilseife mit der gleichen Gewichtsmenge Olivenöl-Kalischmierseife.

Auch in **Seifens.-Ztg. 43, 383, 401** u. **419** finden sich Vorschriften zur Reindarstellung des Saponins durch Extraktion der Roßkastaniensamen mit Petroläther und 60proz. Sprit, wie auch über die Aufarbeitung anderer saponinhaltiger Ausgangsmaterialien. Vgl. auch **R. Kobert, Seifens.-Ztg. 39, 388** u. **413.**

Über Gewinnung von Saponin aus Roßkastanien, die auch als solche auf Grund der seifenähnlich reinigenden Eigenschaften ihrer wässerigen Auszüge seit langer Zeit als Waschmittel benützt werden, siehe **D.R.P. 144 760.** Der Entbitterung der Roßkastanien und überhaupt jeder Behandlung, die auf Gewinnung des Saponins zielt, muß eine Entfettung vorangehen oder angeschlossen werden, da die fetten Öle den anderen Produkten zähe anhaften, ranzig werden und ebensowohl das Verderben der Stärke als des Saponins bedingen. Das Verfahren ist reichlich umständlich und sehr kostspielig. Es besteht im wesentlichen darin, daß man die geschälten, gemahlenen, bei 40—50° getrockneten Früchte mit Benzin oder Petroläther erschöpfend extrahiert, sie sodann mit der 3—4fachen Menge 93—96proz. Sprit auskocht, die Spritfiltrate eindampft und das gewonnene Saponin in Form seiner alkoholischen Lösung durch deren Eingießen in die mehrfache Äthermenge zur Ausfällung bringt. Bei öfterer Wiederholung des Verfahrens resultiert dann ein rein weißes Produkt, und zwar in der Menge bis zu 10%, bezogen auf das Samengewicht, das sich in Wasser zu einer stark schäumenden Flüssigkeit löst. Es ist vorteilhaft, die erste alkoho-

lische Spritlösung mit aus Bleinitrat und Ammoniak erhaltenem, frisch gefälltem Bleihydroxyd kurze Zeit aufzukochen, um so Fruchtsäuren und Farbstoffe zu entfernen. Das Verfahren kommt technisch gar nicht in Betracht.

Es wurde auch vorgeschlagen die Bitterstoffe und Saponine des Roßkastanienmehles mit wässeriger etwa 30proz. Acetonlösung zu extrahieren. **(D. R. P. 291 772.)**

Zur Gewinnung von Saponin aus zucker- oder farbstoffreichen Pflanzenauszügen behandelt man die wässerigen oder alkoholischen Extrakte bei 60° mit Ätzalkalilösung, fällt die schwach alkalische Flüssigkeit mit Mineralsäure aus, behandelt die Fällungen in alkalischer Lösung mit einem reduzierenden Bleichmittel wie Hydrosulfit (Blankit, Decrolin), Schwefeldioxyd usw. und erhält so das feinflockig ausgeschiedene Saponin in sehr reiner, farbloser Form. Das Produkt wird dadurch leichter löslich gemacht, daß man es bis zur schwach alkalischen Reaktion mit calcinierter Soda versetzt. **(D. R. P. 314 877.)**

Für technische Zwecke genügt es die zerkleinerten und getrockneten Kastanien mit Benzin zu extrahieren und mit Alkohol auszukochen. Beim Abkühlen des Extraktes erhält man dann direkt technisch verwertbares oder noch weiter zu reinigendes Saponin und als Extraktionsrückstand reines Stärkemehl. **(Seife 1917, Nr. 33,** vgl. auch **Nr. 24** und die Arbeit von **G. Buchner** über Saponinstoffe in **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1917, 101.)**

Nach **Kobert** können die zerkleinerten Samen der Roßkastanie, da sie neben dem Saponin auch noch den hohen Stärkegehalt besitzen, direkt als Füllmittel für Seifen dienen, denen man bekanntlich zur Erhöhung ihres Waschwertes Stärke und auch mechanisch wirkende Stoffe wie Sägemehl oder Cellulose zusetzt. **(Seifenfabr. 1914, 953.)**

Nach einer Notiz in **Pharm. Ztg. 1916, 389** stellen schon die zu einem groben Pulver zerstoßenen unreifen Früchte der Roßkastanie einen wertvollen Seifenersatz dar.

443. Saponinseifen, -präparate, -waschverfahren.

Die sog. vegetabilische Seife, die um 1864 in den Handel kam, war ein Saponinprodukt, hergestellt aus dem wässerigen oder alkoholischen Extrakt der Seifenrinde. Eine derartige plastische und dann getrocknete Fleckseife bestand z. B. aus einem verkneteten Gemenge von 60 Tl. Saponin, 70 Tl. Weizenstärkemehl, 25 Tl. Dextrin, 75 Tl. Zucker, 10 Tl. Honig, 40 Tl. Stärkesirup, 100 Tl. Glycerin, 4 Tl. Gummi arabicum und 100 Tl. Wasser; ein konzentriertes, ebenfalls völlig in Wasser lösliches Produkt aus 100 Tl. wässerigem Extrakt der Quillayarinde, 20 Tl. Glycerin, 20 Tl. Stärkesirup, 40 Tl. Zucker, 20 Tl. Dextrin und der nötigen Wassermenge. **(London Journ. 1864, 286.)**

Ein Verfahren zur Herstellung saponinhaltiger Seife war durch **D. R. P. 64 427** geschützt. Man maceriert nach Angaben des Patentes Quillayarinde oder andere saponinhaltige Stoffe mit destilliertem Wasser, behandelt den Rückstand unter Dampfdruck mit siedendem Wasser und destilliert den nunmehr verbleibenden Rückstand mit hochgespanntem Dampf. Man engt dann das Gemisch der bei diesen drei Operationen gewonnenen Flüssigkeiten durch Verdampfen ein, verseift das in dem Rückstand enthaltene Harz mit Kali- oder Natronlauge und vermischt das Produkt mit reinster Kali- oder Natronseife.

Stark schäumende Seifen erhält man aus den ungesättigten Fettsäuren, deren Schaumkraft durch Zusatz von Saponin weiter erhöht wird (Kastanolseife). Über Saponin- und Zuckerseifen siehe auch die Vorschriften in **Seifens.-Ztg. 1916, 383, 401** u. **419.**

Zur Bereitung von Mischungen, die mit Wasser gebrauchsfertige saponinhaltige Reinigungsmittel liefern, verarbeitet man Panamarinde mit geringen Mengen von Salzen, die wie Natriumsulfit und primäres Kaliumsulfat bei ihrer Auflösung im Wasser schweflige Säure liefern; diese entfärbt ihrerseits den bei der Auflösung entstehenden Saponinextrakt ohne das Saponin zu zersetzen. **(D. R. P. 250 125.)**

Sarpatil ist ein durch einen Pflanzenschleim zusammengehaltenes, zur Erzeugung von Schaum mit Saponin versetztes Tonerdesilicat, das im Aussehen gewöhnlicher Seife gleicht und gute Reinigungswirkung, besonders zum Entfernen von Schuppen auf unbehaarter Haut (Psoriasis) besitzt Das Seifenersatzpräparat vermag Medikamente (Schwefel, Salicylsäure, Naphthol, Teer, Sublimat) bis zu einem gewissen Prozentsatz auch in Form von Lösungen aufzunehmen, eignet sich jedoch nicht zum Reinigen behaarter Haut und ebensowenig zur Verwendung für Kinder oder weiche Haut, bei der mechanische Angriffe vermieden werden müssen. **(Pharm. Ztg. 61, 286.)** Vgl. **ebd. S. 449.**

Zur Herstellung primärer Spaltungsprodukte der Saponine läßt man ihre Lösungen (z. B. Roßkastanienextraktsaponin) in der zehnfachen Menge 5proz. oder 1proz. Schwefelsäure längere Zeit bei Bluttemperatur stehen bezw. kocht die schwächer saure Lösung auf und erhält so ein hellbraunes Pentosid als amorphe, gallertartige Masse, die sich aus Aceton- oder Alkohollösung eingedunstet zu einem schneeweißen, nicht hygroskopischen, in Alkohol und Aceton leicht löslichen Pulver verreiben läßt, bezw. ähnliche Produkte, die an sich völlig geruchlos und etwas herb schmeckend sind, deren Staub jedoch die Schleimhäute bedeutend schwächer angreift, als das Saponin selbst. **(D. R. P. 267 815.)** Nach dem Zusatzpatent kann man das 10—15 Tage Zeit erfordernde Verfahren wesentlich abkürzen, wenn man die Saponine zur Gewinnung primärer Spaltungsprodukte unter 100° mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt. **(D. R. P. 275 048.)**

Bei einem neuartigen Waschverfahren setzt man eine das Waschgut enthaltende saponinhaltige Kochsalzlösung der Einwirkung des elektrischen Stromes aus. Das Saponin bleibt im Gegensatz zu Seife oder anderen Kolloiden in seiner Wirkung unverändert; die bei der Elektrolyse entstehenden Gasbläschen erhöhen die reinigende Wirkung dadurch, daß sie, mechanisch wirkend, sich an den Faserstoffen reiben und die Waschflüssigkeit zur Zirkulation bringen **(D. R. P. 315 835.)**

444. Andere Schaum- und organische Seifenersatzmittel.

Über den Verkehr mit fettlosen Waschmitteln berichtet **Stadlinger in Seifenfabr. 1920, 341.**

Zur Herstellung von Schaum- und Waschmitteln setzt man den durch Schmelzen oder Erhitzen von Kohlenhydraten gewonnenen künstlichen Schaummitteln Gummi arabicum, andere Kolloide oder andere natürliche Schaummittel zu und erhält so, nicht wie man meinen sollte, ein Produkt, das nur die Schaumkraft des Ausgangsmateriales besitzt, sondern ein Waschmittel, dessen Schaumkraft etwa das 3—4fache jener der Einzellösungen beträgt. **(D. R. P. 287 241.)**

Zur Herstellung eines stark schäumenden Reinigungsmittels setzt man die bei der Spaltung des Leimes mittels verdünnter Mineralsäuren bzw. wässeriger Lösungen der Alkali- oder Erdalkalioxyde oder Hydroxyde entstehenden Lösungen mit Zink- oder Cadmiumoxyd oder -carbonat um und dickt die Massen beliebig weit ein. **(D. R. P. 316 210.)**

Nach **D. R. P. 328 099** mischt man zur Gewinnung kräftig schäumender Wasch- und Walkmittel Alkali- oder Erdalkalisalze von Aminofettsäuren, die man z. B. durch Kochen von Leim mit verdünnten Mineralsäuren erhält, mit 2—3% einer alkalischen Naphthollösung.

Zur Herstellung eines fettlosen Wasch- und Walkmittels verknetet man mit Ätzalkali behandelten tierischen Leim mit Fettlösungsmitteln, Saponin, laminarsauren Salzen unter evtl. Zusatz von Soda, Pottasche oder Ammoniak. **(D. R. P. 328 812.)**

Nach **Norw. P. 33 120** behandelt man Leimwasser oder andere Lösungen tierischer Eiweißstoffe zur Herstellung eines Seifenersatzes bis zur Gallertbildung bei hoher Temperatur mit Alkalien, filtriert dann und konzentriert.

Plastische, beim Erkalten langsam zu seifenartigen Produkten erstarrende Massen erhält man durch Verkneten von Vaselin mit Leimlösung unter evtl. Zufügung von Alkalien und Talkum zwischen 40 und 100°. **(D. R. P. 310 266.)**

Die als Gerbstoffe dienenden synthetischen Produkte der **D. R. P. 262 558, 280 233, 290 965** und **291 457** sowie ihre wasserlöslichen Sulfo- oder Carboxylderivate, die Leim oder Gelatinelösungen zu fällen vermögen, können auch als schäumende Reinigungsmittel Verwendung finden. Es lassen sich so bei gewöhnlicher Temperatur aus Geweben oder Papier Tinten-, Obst- oder Rostflecken, ebenso auch Verunreinigungen von den Händen leicht entfernen, und man kann die Präparate ebenso wie Seife zum Waschen weißer oder bunter Wäsche verwenden. **(D. R. P. 304 024.)** (Siehe auch Fleckentfernungsmittel **Bd. II [342].**)

Zur Erzeugung von Schaumbildnern für färberische Zwecke sulfiert man Xylol, Solventnaphtha oder die aus Kohlenwasserstoffen, Formaldehyd und Schwefelsäure erhaltenen harzartigen Produkte mit schwachem Oleum. Die Na-Salze der Sulfosäuren sind in Wasser leicht löslich und haben die Eigenschaft, in der Menge von nur 0,5% der Färbeflotte zugesetzt, ohne Rücksicht darauf, ob diese alkalisch, neutral oder angesäuert ist, starken Schaum zu liefern. **(D. R. P. 312 867.)**

Gut schäumende Waschmittel erhält man durch Verarbeitung einer Grundseife oder von Fettsäuren mit einem wasserlöslichen Alkali- oder Ammoniumsalz der 1- oder 2-Naphthalinsulfosäure. **(D. R. P. 332 649.)**

Nach **Thede, Pharm. Zentrh. 1890, 604** verwendet man Paraffin in der Weise als Waschmittel, daß man auf je 10 l Waschflüssigkeit 125 g Seife und 4 g Paraffin einbringt und die Wäsche etwa 1 Stunde unter wiederholtem Rühren und Untertauchen in der Flüssigkeit kocht. Dann spült man zuerst in heißem und schließlich in kaltem Wasser und ringt gut aus.

Ein gut schäumendes Waschmittel wird in der Weise erhalten, daß man mineralische Öle und Fette, z. B. Maschinenöl mit Aluminiumsilicat und bis zu höchstens 10% Seife innig vermischt. **(D. R. P. 301 401.)**

Als Seifenfüllstoffe, die höhere Fettsäuren, was Schaumkraft, Wasch- und Reinigungswirkung anbetrifft, ganz oder teilweise ersetzen können, können die löslichen Salze gewisser leicht zugänglicher Oxysäuren, insbesondere Alkaliacetate oder -glykolate, dienen, die man mit oder ohne Zusatz löslicher, neutraler oder alkalisch reagierender anorganischer Salze in die Grundseife einarbeitet. Es werden z. B. 5,5 kg technische Fettsäuren und 4,5 kg 50proz. Milchsäure mit 35 l Wasser und 1,3 kg calcinierte Soda bis zur klaren Lösung gekocht. Die Masse erstarrt nach dem Abkühlen homogen, wird getrocknet und läßt sich in Stücke schneiden. Man kann auch von fertiger Seife und fertigen Lactaten ausgehen und verfährt dann wie folgt: z. B. 5 kg Natronseife werden in 30 l 10proz. wässeriger Lösung von milchsaurem Kalium gelöst und kurze Zeit mit 2 kg Pottasche gekocht. Bei der Abkühlung erhält man eine homogene harte Kernseife, die sich schneiden und in Formen pressen läßt. **(D. R. P. 298 264.)**

Als Waschmittel kann man sich auch der alkalisch reagierenden Salze von Oxyfettsäuren allein oder unter Zusatz ihrer neutralen Salze evtl. zusammen mit verseiftem Montanwachs, Wachsalkoholen oder anderen höheren Alkoholen bedienen. Diese Salze liefern einen haltbaren

schönen Schaum, während die freien Oxyfettsäuren nur flüchtig und unbeständig schäumen. Die Wachsalkohole befördern die Schaumbildung und halten sie. (**D. R. P. 300 592 und 300 593.**)

Zur Herstellung seifenartiger, kieselsäurehaltiger Körper von fettähnlicher Beschaffenheit und hoher Adsorptionswirkung, die auch als Schmiermittel dienen können, bringt man Wasserglas oder andere lösliche Silicate mit Oxysäuren zur Wechselwirkung und erhält je nach den angewandten Konzentrationen halbflüssige Pasten oder nahezu feste, direkt formbare Waschmittel. (**D. R. P. 322 088.**)

Die von **Flade** durch Zusammengießen von in Methylalkohol gelöster Malonsäure mit einer Lösung von Bariumchlorid in Glycerin erhaltene Gallerte ließe sich vielleicht auch als Wasch- und Reinigungsmittel verwenden. (**Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, III, 589.**)

445. Cellulose-(Kleie-, Sägemehl-, Wurzelpulver-)seifen.

In **Seifens.-Ztg. 1912, 1361** veröffentlicht **H. Maçon** eine Arbeit über die Verwendung des Holzes in fein verteilter Form, speziell als Sägemehl in der Seifentechnik und Kosmetik, und bespricht die mechanisch reinigende Wirkung, die die Holzfasern ebenso wie die Mandelkleie oder Haferflocken ausüben.

Nach **G. Feyerabend, D. Ind.-Ztg. 1876, 387** werden einer Seife, die etwa 44% Fettsäure, 6% Natron und 40% Wasser enthält, zur Unterstützung ihrer reinigenden Wirkung etwa 10% Holzstoff beigemengt, der in mechanischer Weise schmutzentfernend wirkt und an Seife sparen soll, ohne die Wäsche zu schädigen.

In **Ö. P. Anm. 2628/10** wird empfohlen diese cellulosehaltigen Füllmittel, ehe man sie der Seifenmasse zusetzt, mit Glycerin, sehr verdünnten Seifenlösungen oder anderen wasseranziehenden Körpern zu tränken.

Nach **Ö. P. Anm. 7968/11** erhält man eine holzstoffhaltige Seife in der Weise, daß man frisches Nadelholz mit oder ohne Nadeln und Rinde oder frisches Laubholz unter Zusatz von Öl oder Fett auf der Feinmühle vermahlt und die Masse in diesem evtl. erwärmten Zustande als Ausgangsmaterial zur Seifenbereitung verwendet.

Derartige Produkte werden nach einer andern Österr. Patentanm. (**Seifens.-Ztg. 1913, 234**) auch zur Herstellung von Frottierseifen verwendet in der Art, daß man der Seifenmasse kurz vor der Erstarrung Korkmehl, Korkstaub oder Korkgrieß zusetzt und diese Stoffe durch inniges Verrühren gleichmäßig in der Masse verteilt.

Zum Füllen von Seifen kann man auch schleimig gemahlene cellulosehaltige Stoffe (Holz, Kleie, Altpapier, Sägemehl) verwenden, die vorher mit Säure oder sauren Salzen behandelt wurden. Diese Schleimstoffe unterscheiden sich wesentlich von den natürlichen Schleimstoffen der Algen und Moose dadurch, daß letztere mit Säure Zucker geben und ihre Schleimnatur verlieren. (**D. R. P. 304 093.**)

Zur Herstellung mechanisch wirkender Seifen verarbeitet man gewöhnliche Kali- oder Natronseife statt wie üblich mit Marmormehl, Bimsstein oder Loofah, die die Haut angreifen und die Schaumfähigkeit der Seife beeinträchtigen, mit gepulverter Reservecellulose, das ist eine in Form von Zellwandverdickungen im Endosperm von Samen abgelagerte Substanz, die, wie z. B. Elfenbeinnußmehl, vermöge ihres Eiweißgehaltes die reinigenden und schäumenden Eigenschaften der Seife steigert und vermöge ihres Fettgehaltes eine natürliche Überfettung der Seife hervorruft. (**D. R. P. 222 891.**)

Zur Bereitung eines seifenartigen Reinigungsmittels erhitzt man Seifenlaugen, die von der Seife während des Kochens abgetrennte Seifenstückchen enthalten, bei 80—90° mit 15% Kaolin und 15% gemahlener Strünke entkernter Maiskolben. (**E. P. 106 423/1917.**)

Ein Waschmittel, das die Haut nicht angreift und außer starker Reinigungswirkung auch noch die Eigenschaft hat Geruchstoffe zu fixieren, besteht nach **D. R. P. 271 089** aus zerkleinerten Weizenkeimen.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 391** werden den Toilettenseifen vegetabilische Pulver zugesetzt, um einen etwa vorhandenen Alkaliüberschuß mechanisch zu binden, den Seifen größere Zartheit zu verleihen und ihren mechanischen Waschwert zu erhöhen. So erhalten die Seifen relativ hohe Zusätze (15% und mehr) Mandelkleie oder auch Hafermehl, gepulverte Iriswurzel, Sandelholzpulver, Cedernholzpulver und ferner auch gepulverte Roßkastanien [442]. Zu bloß mechanischer Reinigung wird gewöhnliches Sägemehl hinzugesetzt. Die Kräuterseifen verdanken ihre Heilwirkung nicht dem minimalen Gehalt an Kräutern, sondern gewöhnlich anderen Zusätzen wie Terpentinöl, Borax, Lanolin usw.

Mandelkleieseife: 85 kg Grundseife, 15 kg Mandelkleiepulver, 200 g Geraniumöl Bourbon, 20 g Mellilone, 100 g Bittermandelöl, künstl., 20 g Moschus, künstl.

Teintseife: 95 kg Grundseife, 5 kg Mandelkleie, 2 kg Borax, pulv., 2 kg Lanolin, 200 g Viodoron, 100 g Geraniumöl, synth., 50 g Neroliöl, künstl., 20 g Moschus, künstl.

Oatmeal Soap (Haferflockenseife): 95 kg Grundseife, 5 kg Haferflocken oder Hafermehl, 1 kg Borax, pulv., 400 g Terpineol, 25 g Moschus, künstl., 140 g Aubepine, 40 g Neroliöl, künstl., 25 g Heliotropin, 30 g Nelkenöl.

Schönheitsseife: 95 kg Grundseife, 5 kg Kleiemehl, 3 kg Iriswurzelpulver, 30 g Moschus, künstl., 200 g Tréfol, 200 g Geraniumöl Bourbon, 80 g Benzylacetat, 40 g Patschuliöl.

Veilchenseife: 95 kg Grundseife (evtl. mit 10% Palmölgrundseife vermischt), 5 kg Iriswurzelpulver, 80 g Moschus, künstl., 200 g Bergamottöl, 200 g Jonon II für Seifen, 45 g Irisöl,

flüssig, 40 g Geraniumöl Bourbon, 20 g Heliotropin, 40 g Neroliöl, künstl. Über Veilchenwurzelpulver siehe **Seifens.-Ztg. 1911, 482.**

Englische Veilchenseife (kaltgerührt): 32 kg Cocosöl, 10 kg Talg, 1,5 kg Palmöl, 21,1 kg Natronlauge, 38° Bé, 1,5 kg Iriswurzelpulver, 1,5 kg Orangenschalenpulver, 1,5 g Storax, liqu., 100 g Bergamottöl, 200 g Viodoron, 100 g Perubalsam, 200 g Resinoid Iris, 10 g Moschus, künstl., 20 g Neroliöl.

Sandelholzseife: 95 kg Grundseife, 5 kg Sandelholzpulver, 400 g Sandelholzöl, 200 g Geraniumöl Bourbon, 10 g Mellilone, 40 g Neroliöl, künstl., 25 g Patschuliöl, 60 g Moschus, künstl., 60 g Resinoid Iris. Oder: 100 kg Grundseife, 2 kg Sandelholzpulver gepulvert (oder an dessen Stelle Iriswurzelpulver), 400 g Sandelholzöl, 220 g Geraniumöl Bourbon, 15 g Patschuliöl, 50 g Cumarin, 10 g Ambrette-Moschus, Flora, 100 g Linaloeöl, 300 g Infusion Benzoe. — Oder: 100 kg Grundseife, 250 g Sandelholzöl, 250 g Cedernholzöl, 200 g Geraniumöl Bourbon, 40 g Heliotropin, 10 g Ambrette-Moschus, 200 g Infusion Benzoe. **(H. Antony, Seifens.-Ztg. 41, 1109.)** Gemeint ist das ostindische Sandelholzöl, das den Ölen aus Australien, Afrika, Westindien und von den Fidschiinseln bei weitem überlegen ist.

Cedernholzseife: 95 kg Grundseife, 3 kg Cedernholzpulver, 2 kg Iriswurzelpulver, 300 g Cedernholzöl, 300 g Geraniumöl, synth., 40 g Heliotropin, 85 g Moschus, künstl., 100 g Guajakholzöl, 35 g Aubépine.

Kastanienseife: 100 kg Grundseife, 100 kg Roßkastanienpulver, 1 kg Borax, pulv., 1 kg Sapalbin, 60 g Cumarin, 50 g Heliotropin, 400 g Terpineol, 100 g Nelkenöl, 50 g Cassiaöl, 50 g Hyazinthin, 40 g Bittermandelöl, künstl., 60 g Neroliöl, künstl.

Sägemehlseife: 95 kg Grundseife, 2 kg Quarzpulver, 10 kg Sägemehl, 1 kg Lanolin, 400 g Palmarosaöl, 100 g Cedernholzöl, 100 g Cassiaöl, 100 g Lavandol. **(H. Mann, Seifens.-Ztg. 38, 391.)**

446. Celluloseablaugen- (Torfextrakt-), Weizenkeim-, Mehlseifen.

Auch Sulfitablauge läßt sich als Füllmittel für Waschseifen verwenden, denen sie gutes Schäumen, erhöhte Reinigungskraft und geschmeidigmachende Wirkung verleiht. Der unangenehme Geruch läßt sich in diesen Ersatzharzwaschseifen durch Parfümierung verdecken. **(Wochenbl. f. Papierfabr. 1906, 814.)**

Die für die Waschkraft in Betracht kommenden Bestandteile der Sulfitablauge sind der Rest des unverbrauchten Sulfits und die Harz- und Albumoseseifen. Zur Herstellung einer an Stelle der Schmierseife, zu Putz- und Reinigungszwecken dienenden Waschpräparates verarbeitet man die eingedickte Lauge unter evtl. Zusatz von 1—2% Soda mit Kieselgur, Kreide oder auch feinstem Sand zu einer gleichmäßigen Paste und fügt, wenn das Waschprodukt Entlausungszwecken dienen soll 2%, zur Reinigung von Fußböden 10% Rohkresol zu. **(K. Löffl, Seifens.-Ztg. 42, 481.)**

Auch aus den Endlaugen der Kaliindustrie erhält man ebenso wie aus den Zellstoffablaugen durch Behandlung mit Alkalilauge oder Alkalicarbonaten, durch Sammeln des entstandenen leimigen Niederschlages und Versetzen mit die Waschwirkung verstärkenden, riechenden, färbenden oder sonstigen kosmetischen bzw. heilenden Stoffen seifenartige, fettlose Waschmittel von hoher Reinigungskraft, die die Haut geschmeidig machen und die Gewebefaser schonen. **(D. R. P. 313 840.)**

Die Sulfitablauge hat zwar wegen ihres Gehaltes an ligninsulfosauren Salzen eine gewisse Wasch- und Reinigungskraft, doch wird diese Wirkung durch den Mißstand völlig aufgehoben, daß die in der Ablauge enthaltenden färbenden Bestandteile die Wäsche anfärben bzw. letztere zur Beseitigung des so erzeugten gelblichen Tones so stark gespült und mechanisch bearbeitet werden muß, daß sie leidet. Von der Verwendung der Ablauge für häusliche Waschzwecke ist daher dringend abzuraten. **(Seifenfabr. 1918, 74.)**

Nach **D. R. P. 327 685** mischt man zur Herstellung eines fettlosen Wasch- und Reinigungsmittels Sulfitablauge und alkalische Zellstoffablauge, nach deren Reinigung und Eindickung mit soviel Ton oder Kaolin, daß beim Waschen der Solzustand erhalten bleibt. **(D. R. P. 327 685.)**

Zum Waschen und Reinigen kann man sich auch eines Gemenges von Soda und Wasserglas mit 1—5% der Stoffe bedienen, die man durch Eindampfen und Trocknen der kolloidalen Lösung gewinnt, die durch Extraktion von Torf oder Humuskohle entstehen. **(D. R. P. 317 402.)** Nach dem Zusatzpatent verwendet man das durch Erwärmen mit einer Mineralsäure in einem mit Kohlensäure vermischten Luftstrom aus frisch gewonnenem Speck- oder Pechtorf gewonnene Produkt allein oder zusammen mit anderen fettlosen Waschmitteln als Reinigungsmaterial und Seifenersatz. Als Ausgangsstoff eignen sich besonders die frischen, strukturlos gewordenen, weichen und dickschlammigen unteren Torfschichten. **(D. R. P. 317 796.)**

Zur Herstellung eines Waschmittels verwendet man zerkleinerte Weizenkeime, in denen offenbar durch Anwesenheit hochaktiver Fermente das Eiweiß im Gegensatz zu jenem der Mandelkleie und des Bohnenmehles in leichtlöslichem Zustande vorliegt, so daß die Waschkraft des Mittels eine besonders große ist. Außerdem wird durch Anwendung der Weizenkeime die Benetzungsfähigkeit der Haut wesentlich gesteigert, sie fixieren überdies Geruchsstoffe in erheblichem Maße und verursachen, daß die Haut nach dem Waschen oder Baden nicht klebrig ist, wie man dies bei Verwendung der isolierten Keimhauptbestandteile (Gluten oder Maltose) oder bei Verwendung der Weizenkleie bemerkt. **(D. R. P. 271 089.)**

Zur Füllung von Seife mit **Mehl** verfährt man in der Weise, daß man dem fertigen Seifenleim im Kessel etwa 10% 8grädige Kaliumchloridlösung zukrückt, dann den Mehlbrei aus 5—15% Mehl und der gleichen Wassermenge und ferner 20% Kaliwasserglas und dieselbe Menge 20grädige Pottaschelösung zufügt. Für **Silberseife** verwendet man für einen Ansatz aus 40 Tl. Cottonöl, 20 Tl. gebleichtem Leinöl, 20 Tl. Pferdefett und je 10 Tl. Talg und Kernöl eine Füllmasse, bestehend aus 15 Tl. Mehl, 30 Tl. Wasser, 10 Tl. Wasserglas und 45 Tl. Abrichtelauge. (**Seifenfabr. 1889, 110 u. 183.**)

Norman empfiehlt als Füllmaterial für Toilettenseifen das **Tapiocamehl**, das zwar die Seifen etwas stumpf macht und nur für dunkelgefärbte und etwas strenger parfümierte Seifen brauchbar ist, dagegen billig zu stehen kommt, wenig wiegt und leicht preßbar und formbeständig ist, so daß sich ein Versuch lohnen dürfte. (**Seifenfabr. 1910, 554.**)

Über Seife mit Stärkemehlzusatz in 100 Tl. enthaltend: Fettsäure 53,8 Tl., Stärke 6,0 Tl., Natron 3,5 Tl., Wasser 36,4 Tl. siehe **Dingl. Journ. 123, 32.**

Zur Herstellung fester Seifen in Stücken- oder Pulverform verarbeitet man quellbare Kohlenhydrate (**Stärkemehl, Cellulose**) und adsorptionsfähige Kolloidstoffe (Ton, Kaolin, Kalk usw.) mit so viel verdünnter Alkalilauge, bis sich eine gallertartige Masse bildet, die man mit fester Seife oder Seifenpulver verknetet. Man kann auch die quellbaren Stoffe allein mit Alkalilösung behandeln und erst dann die adsorptionsfähigen Kolloidstoffe nebst Seife zusetzen. Der adsorptionsfähige Kolloidstoff läßt sich in dem alkalisierten Quellprodukt durch Fällung eines löslichen Silicates mit Kalkmilch erzeugen, oder man mischt die warme flüssige Seife mit der berechneten Ätzalkalimenge und setzt dann erst die Quellkörper und Kolloidstoffe zu. (**D. R. P. 339 047 bis 339 049.**)

447. Malzextrakt-, Zucker-, Casein- usw. seifen.

Nach **K. Braun, Seifenfabr. 1905, 999,** erhält man neutrale, gut schäumende Seifen durch Zusatz von **Malzextrakt**, also Malzzucker zur Seifenmasse, deren Alkali mit dem Zucker ein Natriumsaccharat bildet. Ebenso soll auch durch den Zusatz von Borax, Pflanzenschleim oder Gummi die Bindung des freien Alkalis bewirkt werden, so daß man zu Produkten gelangt, die sich ihrer Neutralität wegen besonders zur Herstellung **kosmetischer** Seifen eignen.

Als „**Darculen**" kommt eine nach den Angaben von **J. Herz, Apoth.-Ztg. 1912, 920,** hergestellte medizinische **Hautschutzseife** in den Handel, die an Stelle des Alkohols oder der Schwefel- und Teerpräparate **Zucker** enthält, wodurch sie zu einem wirksamen Mittel gegen verschiedene Hauterkrankungen wird.

Über die Verwendung von Zucker zum Füllen von Transparentseifen siehe die zahlenmäßigen Angaben von **A. Herzfeld** in **Dtsch. Zuck.-Ind. 1900, 1095;** vgl. **Seifenfabr. 36, 55 u. 69** und ferner die verschiedenen Ansichten betreffs der Wirksamkeit des **Zuckers** als **Seifenfüllmittel** bzw. als **Fettersatz** in den Seifen in **Seifenfabr. 35, 348 (F. Goldschmidt).**

Nach **J. Boes** und **H. Weyland** kommt dem Rohrzucker ebensowenig wie dem Alkalisaccharat irgendeine Waschwirkung zu, und die Zuckerseife hat demnach keinerlei Vorzüge, wohl aber den Nachteil sehr geringer Schaumkraft und geringerer innerer Reibung, so daß ihr Gebrauchswert, das ist das Verhältnis von Waschkraft zum Schädigungsgrad im Vergleich zu jenem der üblichen Kernseife, sehr gering ist. (**Chem. Ind. 38, 447.**) Auch von einem Schutz der Gewebefasern vor der schädigenden Einwirkung der alkalischen Waschmittel kann nicht die Rede sein, so daß die in den Zuckerseifenpatenten ausgesprochenen Vorzüge, die der Zucker, was Schonung der Fasern und Farben anbetrifft, bewirken soll, nicht anerkannt werden können. Auch die Behauptung, daß der Zucker der gereinigten Ware eine Art Appretur erteilt, ist unzutreffend. (**W. Kind, Seifens.-Ztg. 48, 143.**)

Auch nach Untersuchungen von **Kühl** neutralisiert der Zucker höchstens das überschüssige Alkali der Seifen, eine reinigende Kraft kommt ihm nicht zu. (**Seifens.-Ztg. 1921, 855.**)

Schließlich spricht sich auch **Ganswindt** auf das entschiedenste gegen den Wert der nach **D. R. P. 259 360** hergestellten **Zuckerseifen** aus, da der Zucker keinesfalls, wie in der Vorschrift angegeben ist, Alkali zu binden vermag, und überdies die außerordentlich fleckenreinigende und schmutzlösende Eigenschaft des Produktes sehr stark zu bezweifeln ist.

Das im Handel befindliche Reinigungsmittel **Bemonit** ist ein in Wasser nur teilweise lösliches, gelbbraunes Pulver, das neben 4,20% Gesamtfettsäuren etwa 17% Soda, 7,5% Ton und Schlämmkreide, etwa 60% **Casein** oder ähnliche Eiweißstoffe enthält. (**Seifens.-Ztg. 48, 389.**)

Casein wird als Füllmittel für Toiletteseifen den Grundseifenspänen in der Mischtrommel als 10proz. Lösung zugegeben, doch lassen sich mit diesem Füllmittel, das wohl viel Wasser aufnimmt, es jedoch schon bei der weiteren Verarbeitung der pilierten Seifen wieder abgibt, nur Ersparnisse erzielen, wenn man vom besten Casein ausgeht und richtig bereitete Lösungen im richtigen Verhältnis anwendet. (**L. Darnelm, Seifens.-Ztg. 1910, 1458.**)

Einen Seifenersatz erhält man auch durch Zusatz von Schaummitteln, Farb- oder Riechstoffen zu einer aus **Tomatensaft**, Soda und Wasserglas verkochten Flüssigkeit. (**D. R. P. 310 477.**)

Auch aus gepulverten, evtl. zu Stücken gepreßten **Eierschalen** kann man allein oder im Gemenge mit anderen Reinigungspräparaten Waschpulver erzeugen, deren Wirkung auf dem feinst verteilten Eiweiß evtl. zusammen mit dem Calciumcarbonat beruhen dürfte. (**D. R. P. 317 081.**)

Nach **F. P. 141 668** verwendet man als Seifenfüllmittel Leinsamenpreßrückstände, die in schwacher Lauge vorgekocht werden.

448. Wasserglas-Seifenfüllung, Kieselsäure-Waschmittel.

Die Methode der Seifenfüllung mit Wasserglas — bis zu 60% des Seifengewichtes — wurde nach **Fr. Storer. Dingl. Journ. 168, 468,** wegen der Preissteigerung des Kolophoniums während des amerikanischen Bürgerkrieges zum ersten Male angewandt. Die damaligen Berichte über die Anwendbarkeit des Wasserglases an Stelle der Seife stammen von **Friedländer, Löwe** und **Stephan** und wurden in **Dingl. Journ. 149, 372** (1852) veröffentlicht. Zugleich finden sich daselbst die Urteile einer Anzahl großer Wäschereien und Anstalten, die größere Seifenmengen verbrauchten und Versuche mit dem neuen Waschmittel anstellten. Die Urteile lauten im allgemeinen ungünstig, und es wurde übereinstimmend schon damals auf die Eigenschaft des Wasserglases hingewiesen, die Gewebe hart, spröde und brüchig zu machen. Nur in Verbindung mit Marseiller Seife ($^2/_3$: $^1/_3$) waren gewisse Vorzüge des Wasserglases zu erkennen.

Mit Wasserglas als Waschmittel für Leinen wurden bei den ersten Versuchen in der Strafanstalt zu Spandau (1866) sehr gute Erfolge erzielt.

Über die Bereitung der Seifen mittels Wasserglases siehe **Fr. Storer, Polyt. Zentr.-Bl. 1863, 623.** Den Seifen wurde damals hohe Schaumkraft, gute Konsistenz und gegenüber den Harzseifen, als deren Ersatz sie hergestellt wurden, geringe Klebrigkeit nachgerühmt.

Der Wasserglaszusatz soll 10—20% nie überschreiten, da ein solches hochgefülltes Waschmittel schließlich auch grobe Gewebe stark angreift und sogar zerstört. Textilseifen dürfen keinesfalls Wasserglas enthalten, da das freiwerdende Natriumhydroxyd zarte Gewebe rauh, brüchig und flanellartig macht. **(H. Kühl, Seifens.-Ztg. 1918, 459.)**

Ein meist wenig beachteter Nachteil der Wasserglasseifen ist ihre geringe Lagerbeständigkeit. **F. Eichbaum** wies schon in **Seifenfabr. 1885, 62** u. **184** darauf hin, daß stark mit Wasserglas gefüllte Seifen nur in der ersten Zeit der Lagerung transparent sind, nach längerem Aufbewahren jedoch eintrocknen, eine harte Kruste erhalten und erheblich an Schaumkraft verlieren.

Das für die Seifentechnik verwendbare Wasserglas soll möglichst ein Tetra- oder Pentasilicat von der Zusammensetzung $Na_2O \cdot 4$ bzw. $5 SiO_2$ sein. Zur Herstellung eines pastenförmigen Waschmittels, das sich in Wasser zu einer opalisierenden Waschbrühe löst, erzeugt man aus Wasserglas und Natriumbicarbonat ein alkaliärmeres, sich dem Pentasilicat näherndes Alkalisilicat, in dem ein Kieselsäuregel fein verteilt ist, das durch eine geringe Menge von Magnesiumhydroxyd stabilisiert, d. h. vor Entquellung und Erhärtung geschützt wird. **(D. R. P. 314 909.)**

Die Waschwirkung der mit Wasserglas gefüllten Seifen ist naturgemäß geringer als jene reiner Seifen, dagegen soll die fadenschwächende Wirkung der Wasserglasseifen nach **W. Zenker** und **K. Schnabel** nicht so groß sein als jene der ungefüllten Seifen. Bei öfterem Waschen mit Wasserglas-Waschmitteln tritt allerdings Vergilben der Wäsche ein und überdies lagert sich fortschreitend mehr Mineralstoff in den Stücken ab, so daß sie allmählich härter werden. Wenn auch die Ablagerung der Kieselsäure in amorpher Form erfolgt, so daß das Zerschneiden der Fasern wie bei Krystallbildung nicht eintritt, empfiehlt es sich doch dringend mit Wasserglasseifen gewaschenes Gut sorgfältigst zu spülen. Im übrigen besitzen diese Seifen den Vorteil wegen ihrer geringeren Löslichkeit beim Gebrauch sparsamer zu arbeiten als ungefüllte Kernseife. **(Seifenfabr. 1917, 225, 249 u. 279.)**

Zur Vermeidung der beim Waschen von Geweben mit Wasserglas eintretenden Schädigungen nnd zur Verhütung des starken Reizes, den so gewaschene Wäsche auf den Körper ausübt, spült man die gewaschenen oder gebleichten Gewebe mit einer verdünnten Salmiaklösung nach. **(D. R. P. 316 293.)**

Zur Herstellung kieselsäurehaltiger Seifen mischt man Fett- und Harzsäuren unter schnellem Rühren bei gelinder Wärme mit einer natronalkalischen Wasserglaslösung und erhält so aus dem formbaren Seifenleim eine feste, preßbare Seife oder auch, je nach den Mengenverhältnissen, Schmierseifen oder Waschpulver. Die Fettsäuren dürfen kein Neutralfett enthalten, da dieses durch das Wasserglas nicht verseift wird und beim folgenden Versieden die freigewordene Kieselsäure wieder an das Alkali gebunden würde. **(C. Stiepel, Seifenfabr. 1904, 225.)**

Das Wasserglas findet besonders für Bleichseife, Teigseife und Brockenseife als Füllmittel Verwendung und erteilt ihnen je nach der Menge des Zusatzes die Konsistenz, die in den Brockenseifen sogar Steinhärte erreichen kann, so daß man sie möglichst frühzeitig schneiden muß, ehe sie zu hart werden. In **Seifens.-Ztg. 39, 1891** bringt **R. Schmidt** eine Anzahl Vorschriften zur Herstellung solcher Wasserglasseifen.

Die Zusammensetzung zahlreicher inländischer und ausländischer Waschmittel von Art des **Henkel**schen „Universalwaschmittels" (64 Tl. Wasserglas, 1 Tl. Seife, 1 Tl. Stärkemehl, 32 Tl. Wasser) bringt **Skalweit** in **D. Ind.-Ztg. 1879, 191.**

Eine hochgefüllte weiße, preßfähige Wasserglasseife erhält man durch Verseifen von 50 Tl. Talg und 50 Tl. Palmkernöl mit 50 Tl. 38grädiger Ätznatronlauge bei 80° und Vermehren der Seife mit 40 Tl. 18grädiger Pottaschelösung, 40 Tl. 15grädigem Salzwasser und einem Gemenge von 20 Tl. Wasserglas mit 3 Tl. einer 38grädigen Ätznatronlauge. **(Seifens.-Ztg. 1911, 281.)**

Zur Herstellung eines Füllmittels für Seife dickt man nach **A. P. 928 850** 400 kg Natronwasserglas, 300 kg 42grädige Natronlauge und 75 kg Tonerdehydrat ein.

Das Füllen der Seifen kann nach **D. R. P. 256 886** auch in der Weise erfolgen, daß man dem zu verseifenden Öl oder Fett bei etwa 50° die erforderliche Menge unlöslichen Kieselfluornatriums zusetzt, kräftig umrührt, um das Absetzen des Salzes am Boden zu verhindern und sodann die entsprechende Menge Ätzlauge zusetzt, worauf Verseifung stattfindet und die gelatinöse Kieselsäure zu gleicher Zeit in fein verteilter Form ausgefällt wird.

Zur Herstellung eines Reinigungsmittels verrührt man ein dickes Gemenge von Tragant und wässeriger Saponinlösung mit Wasserglas, etwas Harz und Ammoniak. Die in Wasser lösliche, schäumende Masse eignet sich zur Reinigung von Wäsche, wollenen und seidenen Geweben, als Toilettenseife und Rasierseifenersatz; in letzteren beiden Fällen entfällt der Ammoniakzusatz **(D. R. P. 311 218.)**

Zur Bereitung kieselsäurehaltiger Körper von fettähnlicher Beschaffenheit und hoher Adsorptionswirkung, die als Schmiermittel oder Seifenersatz dienen können, bringt man Wasserglas mit Milchsäure, Glykolsäure oder anderen Oxysäuren zur Wechselwirkung und erhält so kolloidale Kieselsäure, die durch Umhüllung mit oxysauren Salzen am Ausflocken verhindert wird, wodurch das hohe Reinigungsvermögen der fein verteilten Masse bedingt ist. **(D. R. P. 322 088.)**

Zur Herstellung eines lockeren Reinigungsmittels erwärmt man eine Mischung von Seife bzw. Wasserglas, die neben fettlosen Waschmitteln Alkalibicarbonat oder Carbonat und 5—60% Wasser enthält, unter evtl. Zusatz von Säure oder Einleiten von Kohlensäure bis zur Bildung einer krümeligen Masse. **(D. R. P. 323 359.)**

Zur Herstellung von Sparseifen setzt man den Seifen tonerde- oder eisenoxydhaltige, basenaustauschende, wasserhaltige Silicate als feinste Pulver oder in kolloidaler Form in der Menge von bis zu 82% und am besten während der Verseifung der Fette zu, so daß innigste Durchmischung erfolgt und unter Ersparnis von 30—60% Seife Massen entstehen, die Schmutzstoffe und Fette leicht aufnehmen und wegen ihres Silicatgehaltes auch enthärtend auf das Wasser wirken. Die Silicate spalten während des Waschvorganges ähnlich wie die Seifen bei der Benetzung mit Wasser einen Teil ihres Alkalis ab, worauf ihre Wirkung beruht. **(D. R. P. 313 526.)**

Nach **D. R. P. 324 140** mischt man das aus Hochofenschlackenmehl mit siedender verdünnter Schwefelsäure erhaltene Produkt mit überschüssigem, gebranntem Kalk, den man als breiiges Gemenge von Gips, Tonerde, Hydroxyd, Kieselsäuregallerte, Eisen und Manganoxyd direkt als Schmierseife verwendet oder gekollert in Stücke geformt und an der Luft getrocknet als Hartseife in den Handel bringt.

449. Soda-(Pottasche-)waschmittel, Bleichsodapräparate.

Eine Zusammenstellung der Patente über fettlose Waschmittel bringt **S. Hegel** in **Chem.-techn. Wochenschr. 1919, 320.**

Im allgemeinen genügt bei Mangel an Seife für häusliche Reinigungszwecke die Soda, für Wäsche Soda im Gemenge mit Ammoniak und Chlorkalk, wie auch das im Handel befindliche Waschpulver Burnus, dessen Gehalt an tryptischem Ferment der Bauchspeicheldrüse das Präparat befähigt, die Eiweiß- und Fettstoffe des Schmutzes zu lösen. Für gewisse Zwecke bildet auch Sägemehl ein gutes Reinigungsmittel, das ebenso wie feiner Ton die Seife ersetzen kann. **(P. Pooth, Umschau 1916, 703.)**

Zur Gewinnung eines Waschpräparates, bestehend aus Krystallsoda in kleinen Krystallen, verrührt man 100 Tl. Ammoniaksoda allmählich mit 70 Tl. 80—90° warmem Wasser, bis ein Teig entsteht, der zu einem Haufwerk feiner Krystallnadeln aufquillt und abgekühlt das Handelsprodukt bzw. ein schäumendes Waschpulver liefert, wenn man ihm oder der Ammoniaksoda eine beliebige Menge Seife zusetzt. **(D. R. P. 66 327.)**

Zur Gewinnung von kleinkrystallinischer Soda verrührt man 100 Tl. Ammoniaksoda und 290 Tl. 36—37grädige Sodalösung bei 25—40° mit der Lösung von 1,5 Tl. Seife in 4 Tl. Wasser, erhitzt unter stetem Rühren höher, kühlt nach 15—20 Min. die rahmartige Flüssigkeit auf 65° ab, fügt dieselbe Menge Seifenlösung hinzu und stellt die 55° warme schlagsahneartige Masse in flachen Kästen zur Kristallisation auf. **(D. R. P. 87 177.)**

Zur Herstellung von Feinsoda kühlt man konzentrierte Sodalösung in völlig rostfreien Apparaten unter dauernder Bewegung der Flüssigkeit auf 16—17° ab und gewinnt die feinen Krystalle aus dem gebildeten dicken Krystallbrei durch Abschleudern der Mutterlauge. **(Zeitschr. f. Öl- u. Fettind. 1920, 727.)**

Ein ähnliches Verfahren zur Herstellung von feinkrystallinischem Natriumcarbonat, das wegen seiner leichten Löslichkeit in kaltem Wasser zur Herstellung von Waschpulvern geeignet ist, ist ferner in **F. P. 479 545** beschrieben.

Zur Herstellung von Natriumcarbonat mit 5—7 Mol. Krystallwasser kühlt man eine die entsprechende Menge Wasser enthaltende Lösung von Natriumcarbonat auf eine Temperatur zwischen 32 und 35° ab und erhält die Temperatur unter ständigem Rühren bis nach beendigter Krystallisation konstant. Ein Waschmittel, das nach diesem Verfahren aus Natriumsilicat und Natriumcarbonat hergestellt werden soll, wird in der Weise bereitet, daß man die Krystallisationstemperatur des Gemisches der Lösungen je nach der Menge des zugefügten Natriumsilicates zwischen 29 und 30° konstant erhält. Charakteristisch ist, daß sich das Salz mit 10 Mol. Krystallwasser zwischen 0 und 32°, jenes mit 5 oder 7 zwischen 32 und 35° je nach der Menge des vorhandenen Wassers bildet. Bei höherer Temperatur bildet sich das Monohydrat. **(D. R. P. 266 948.)**

Um Soda in festen Kuchen zu erhalten, trägt man 45 Tl. des etwa 100proz. calcinierten Produktes möglichst schnell unter beständigem Rühren derart in kaltes Wasser ein, daß keine vollständige Lösung eintritt, und gießt die milchige Flüssigkeit in Formen, so daß die Masse rasch erstarrt und herausgeschlagen werden kann. **(D. R. P. 67 399.)**

Das Waschmittel des **E. P. 172 251** besteht aus 100 Tl. Krystallsoda, 30 Tl. calcinierter Soda, je 20 Tl. Salmiak und Glaubersalz und 18 Tl. Seife.

Um krystallwasserhaltige Salze, z. B. Soda, zu trocknen, führt man sie, natürlich unter Vermeidung der Zersetzungstemperatur, durch stark überhitzte Räume, so daß die Krystalle unter Verlust des plötzlich entweichenden Krystallwassers gesprengt werden. **(Norw. P. 35 656.)**

Zur Entfernung kohlenstoffhaltiger Verunreinigungen aus Soda erhitzt man sie im Gemisch mit Natronsalpeter. **(A. P. 1 419 468.)**

Ein sehr wertvolles, wenig beachtetes Wasch- und Scheuermittel ist übrigens die Holzasche, die in jedem Hause gesammelt und verwertet werden sollte, wie es ursprünglich allenthalben geschah. Man verrührt die Asche am besten mit nicht zu viel lauwarmem Wasser, läßt nach öfterem Umrühren einige Stunden stehen und verwendet die evtl. durch Zusatz von Wasserglas (zur Kaustifizierung) oder durch Abkochen mit saponinhaltigen Pflanzenteilen verbesserte Lauge direkt als Waschmittel. Der Rückstand kann Düngezwecken dienen.

Zur Aufbereitung von Laugen, die Soda und Alkaliborate enthalten, kocht man die Laugen ein und trennt die in der Hitze sich ausscheidende Soda kontinuierlich von der boraxhaltigen Mutterlauge ab, wobei die Beobachtung als Grundlage des Prozesses dient, daß Borax in der Hitze Soda aus Lösungen auszuscheiden vermag. **(D. R. P. 260 993.)**

Nach **A. Ewers** enthalten die im Handel befindlichen Bleichsodapräparate neben 44,5 bis 96,5% Gesamtalkali (Soda) 3—45% Wasser und 6,25—10,5% Kieselsäure, entsprechend 7,9 bis 13,25% Wasserglas. Zur Bereitung dieser Präparate erhitzt man Wasserglas, Lauge und Wasser in einem heizbaren Kessel, verrührt oder verknetet die Masse mit Soda, läßt sie in Pfannen oder auf dem Zementboden in dünner Schicht erkalten, zerstößt sie und mahlt sie zu feinem Pulver. **(Seifens.-Ztg. 48, 255.)**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 1119** besteht „Henkels Bleichsoda" aus 36,16% Wasser, 40,22% Soda, 23,14% Wasserglas und 0,48% fremden Salzen. Ein ähnliches Produkt wird erhalten durch Vermahlen eines warmen Gemenges von 60 Tl. 38grädigem Wasserglas und 40 Tl. Ammoniaksoda.

Ammoniak entwickelnde Waschmittel erhält man nach **D. R. P. 91 142** durch Vermahlen von Seifenpulver mit der nötigen Menge eines Ammonsalzes und so viel wasserfreier Soda, daß diese das freiwerdende Wasser als Krystallwasser zu binden vermag.

Das sog. „Ozonwaschpulver" von **Conradi,** das desinfizierende Eigenschaften haben soll, besteht nach **W. Fahrion, Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 509** aus 50% wasserfreier Soda, 10% Ölsäure-Natronseife, 10% Ton und 30% Wasser.

Wie minderwertig zahlreiche Kriegserzeugnisse waren geht aus der Analyse des Waschpulvers „Bombastus" hervor, das neben etwa 53% Soda und Ammoniak und 30% Wasser, 17% Talkum, Ton und anderen in Salzsäure unlöslichen Stoffen insgesamt nur 0,4% Gesamtfettsäuren enthielt. Ähnlich bildete das als bester Ölseifenersatz angepriesene „Stahlonit" eine weiße, tranartig riechende Paste, die nur 2% Fett enthielt. **(Seifens.-Ztg. 43, 195.)** Siehe auch das in **Pharm. Ztg. 1912, 536** beschriebene Präparat, bestehend aus: 23,8% Soda, 17,7% Natronwasserglas, 16% Stärke, 4,9% Tonerde, 4,8% Ätznatron, 3,7% Natronseife und 29,1% gebundenem Wasser. Vgl. **A. P. 1 046 847.**

Das ebenfalls während des Krieges im Handel erschienene Minloswaschpulver enthielt neben rund 55% Soda, 8% Wasserglas und Kochsalz und Wasser nur 2,82% Reinseife, war daher als minderwertig und wegen seines hohen Soda- und Wasserglasgehaltes als schädlich zu verwerfen. **(K. Braun, Seifenfabr. 85, 35 u. 89.)**

Ein Wasch- und Putzmittel besteht aus einem evtl. mit Kochsalz gefüllten Gemenge von 20 Tl. Soda, 20 Tl. Pottasche, 10 Tl. Calciumcarbonat (Schlämmkreide) und 7 Tl. Kleesalz oder 4 Tl. Oxalsäure. **(D. R. P. 320 949.)**

450. Glaubersalz-, Bittersalz-, Kalkwaschpulver.

Glaubersalz und Bittersalz sollten als Sodaersatz in der Waschmittelindustrie nicht Anwendung finden, da sie keine reinigenden Eigenschaften besitzen und häufig bis zu 0,5% Eisenoxyd enthalten, das der Wäsche einen schwerentfernbaren, gelblichen Ton verleiht. Neben Seifenpulver läßt sich Bittersalz überhaupt nicht verwenden, da durch Wechselwirkung Magnesiaseifen entstehen. Auch den Magnesiumverbindungen von Art des Handelsprodukes Fania (Magnesiumoxychlorid, erhalten aus Magnesiumchlorid und Magnesiumcarbonat) spricht **H. Kühl** jeden Wert als Waschmittel ab, da die mit Wasser eine milchige, Kohlensäure entwickelnde Flüssigkeit bildenden Präparate weder durch den feinen Magnesiaschlamm noch durch den geringfügigen Schaum reinigend wirken können. **(Seifens.-Ztg. 46, 558.)**

Ein brauchbarer Ansatz für feste Waschmittel enthält 30% calcinierte Soda, 10% calciniertes Glaubersalz, 15% 38proz. Wasserglas, 5% 20proz. Natronlauge und 40% Wasser. Für Waschpasten wählt man Gemenge von 20% calcinierter Soda, 5% Pottasche, 10% Glaubersalz, 35% Wasser, 22,5% 38grädiges Wasserglas, 7,5% 20grädige Lauge. Zur Bereitung flüssiger Waschmittel erniedrigt man die Laugenmenge und setzt dem Wasserglas eine wässerige Lösung von Pottasche zu. **(Bergo, Seifens.-Ztg. 1917, 919.)**

Seifenähnliche weiche Waschkörper gewinnt man dadurch, daß man Wasserglas unter Zusatz geringer Mengen calcinierter, mit Wasser abbindender Salze, z. B. mit calciniertem Glaubersalz, in Stückform bringt. **(D. R. P. 305 461.)**

Ein anderes Wasch- oder Reinigungspulver erhält man durch andauerndes Verrühren einer konzentrierten Lösung von calciniertem Glaubersalz mit einer evtl. mit Oxalsäure, Salmiak oder Borax versetzten möglichst konzentrierten Ätznatronlauge, bis ein gleichmäßiges amorphes Pulver entsteht. Man kann im Laufe des Rührvorganges noch Wasserglas oder Sulfit oder Bisulfit zusetzen und ferner durch einen Zusatz von Mineralsäure die färbenden Stoffe der Rohmaterialien niederschlagen, so daß weiße Farbpulver resultieren. **(D. R. P. 306 650.)**

Eine Reinigungsmasse, die als wesentliche Bestandteile Kalk und Soda enthält, wird nach **W. Olsner, Seifens.-Ztg. 1912, 370,** hergestellt durch Verrühren einer dicken, aus 245 kg frischgebranntem Kalk erhaltenen Kalkmilch mit 10 kg roter Erdfarbe und 300 kg pulverisierter Soda. Zur Verbesserung dieses Reinigungsmittels kann man der Kalkmilch vor Zugabe der anderen Stoffe 10 kg geringwertiges, verseifbares Öl und 5 kg 36grädige Lauge zufügen.

Zur Herstellung eines Waschmittels für Gewebe, Stein, Metalle, Ölanstrich, Kochgefäße usw., sowie eines Mittels zur Körperreinigung werden in 50 Tl. einer gesättigten, wässerigen Lösung von Ätzkalk $1^1/_2$ Tl. Kochsalz gelöst und unter fortwährendem Umrühren 10 Tl. Wasserglas zugefügt. Die Lösung ist vor dem Gebrauch so lange zu schütteln, bis sie milchartig aussieht. **(D. R. P. 296 090.)**

Über die Verwertung von Kalium- und Natriumcarbonatlaugen, die man im konzentrierten Zustande mit Calciumoxyd bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt, wobei ein pulverförmiges Produkt entsteht, das bleichende und beizende Eigenschaften besitzt und aus Alkali- und Calciumcarbonat und Alkali- und Calciumhydrat besteht, siehe **D. R. P. 102 825.**

Zur Herstellung eines Reinigungsmittels für Hauswäsche, das keine ätzende Wirkung zeigt und das sich auch zur Entfernung alter Lackanstriche eignet, behandelt man den bei der Lederleimfabrikation entfallenden Kalkschlamm und die Rückstände aus den Leimsiedekesseln mit verdünnter Schwefelsäure oder Bisulfatlauge, trennt die Fettsäure und den als Düngemittel verwendbaren Niederschlag von der Lösung ab, setzt dieser, wenn die Gewinnung fester Produkte beabsichtigt ist, bis zu 50% Soda bzw. weniger Soda zu und konzentriert dann im Vakuum. Das Wasch- und Putzpräparat eignet sich dann auch als Wollwalkmittel. **(D. R. P. 312 955.)**

Ein anderes Wasch- und Putzmittel besteht nach **D. R. P. 320 949** aus Soda, Pottasche, Calciumcarbonat und Oxalsäure.

Zur Herstellung eines Waschmittels zersetzt man in Säure lösliche Hochofenschlacke mit verdünnter Schwefelsäure und mischt den steifen Brei aus Gips, Tonerdehydrat, Eisenoxyd, Manganoxyd, Kieselsäuregallerte, Silicaten und Kalk mit überschüssigem Kalk. **(D. R. P. 324 140.)**

Zur Herstellung trockener, staubfeiner Wasch-, Bleich-, Scheuer- und Putzmittel verarbeitet man calcinierte Soda, Wasser und Seife in der Wärme mit kalter Luft zu einem staubfeinen trockenen Pulver. Nach dem Zusatzpatent wird das Verfahren auf fettfreie Mischungen ausgedehnt. **(D. R. P. 299 986 und 337 582.)**

451. Talkum-, Borax-, Phosphat- usw. Waschmittel.

An Stelle der Stärke kann in der Seifenfabrikation mit Erfolg Talk angewendet werden, da er wie die Stärke Teer- oder pflanzlichen Farbstoffen, ebenso Wohlgerüchen gegenüber große Adsorptionsfähigkeit besitzt. Rezept für Waschseife: 5 kg Ätznatronlauge, 5 kg Talkum, 5 kg Kolophonium, 5 kg Rindstalg. — Teerschwefel- und Carbolseife: 100 kg Olidfettsäure, dunkel, 12 kg Holzteer, 3 kg Schwefelblüten, 15 kg Talkum, 50 kg Natronlauge. — Jockey-Klubseife: 4 kg Talkum, 30 kg Palmölgrundseife, 100 g Veilchenwurzelpulver, 100 g Pomeranzenschalenpulver, 65 g Bergamottöl, künstlich, 30 g Geraniumöl, 20 g Patschuliöl, 60 g Perubalsam, 20 g Cumarin, 10 g Heliotropin, 400 g Infusion Benzoe, 16 g Farbe Nr. 58 S. und C. Auch bei Herstellung von Schmierfetten kann Talk mit gutem Erfolg als Füllmittel Verwendung finden, ebenso zur Anfertigung von Seifenpulvern. **(Rohland, Seifenfabr. 35, 997.)**

Über die Seifenfüllmittel Blanchin, ein talkumähnliches feines geruchloses Pulver, das in der Menge von 20—30% nur bei gleichzeitiger Füllung mit 20—50% Mehl in Eschweger, Leim- und gerührte Toilettenseifen verarbeitet werden kann, siehe **J. Davidsohn** und **G. Weber** in **Seifens.-Ztg. 1907, 1185 u. 1908, 914.** Die Füllung geschieht am einfachsten in der Weise, daß man Mehl mit Pottasche oder Kaliumchloridlösung anrührt, dann die gleiche Menge Wasser und Blanchin zukrückt, mit etwas Seife aus dem Kessel verrührt und dann die ganze Füllung in den Kessel schöpft.

Zur Herstellung asbesthaltiger Seife setzt man dem mit Alkalilauge zu verseifenden Fett, Fettgemisch oder Harz nach **D. R. P. 97 715** während des Verseifungsprozesses fein verteilten Asbest zu und soll so zu Seifen von vollständig homogener Beschaffenheit gelangen. Der Asbest ist nicht nur Füllstoff, sondern er erhöht auch in Gemeinschaft mit dem fettsauren Alkali die Waschwirkung in der Weise, daß er die Schmutzteilchen einhüllt und entfernt.

Nach **J. Schaal** kann eine mit 40—50% Kaolin und Talkum gefüllte, mit 30% Kalilauge gesottene Grundseife noch als brauchbare Feinseife gelten und sogar 60% der Füllung führen noch zu einem gut verkäuflichen Handelsartikel. Da nun während des Krieges Seifen mit mehr als 20% Fettsäuregehalt unzulässig waren, sollte eine flüssige Grundseife mit 60% Fettsäuregehalt erzeugt werden, die man mit der doppelten Menge Kaolin bester Qualität so lange durch Walzen

laufen ließ, bis die knetbare Beschaffenheit der Masse ihre Verarbeitung in der Stangenpresse gestattete. **R. Ockel** ist hingegen der Ansicht, daß gewöhnlicher Ton richtig in die Seife verarbeitet, im Gegensatz zu Talkum, das sich nicht eignet, und Kaolin, das zu wertvoll ist, die Waschkraft der Seife erhöht. **(Seifenfabr. 36, 441 bzw. 466.)** S. das nächste Kapitel.

In **D. R. P. 1247** ist ein Verfahren zur Bereitung einer Seife mitgeteilt, die etwa 10% phosphorsaures Natron enthält, das man in den fertigen Seifenleim einkrückt. Diese Seife soll nicht nur die höchste Ausnutzung des Fettes ermöglichen, sondern auch die Wäsche nicht angreifen, hartes Wasser durch Ausfällung des Kalkes als phosphorsauren Kalk weich machen und eine gewisse desinfizierende Wirkung besitzen.

Nach **E. P. 3591/10** erhöht ein Zusatz von Natriumborosilicat die Reinigungsfähigkeit der Seife, Seifenpulver usw. Ein solches Produkt wird z. B. dargestellt durch Vermischen molekularer Mengen von Natriummonoborat und Natriumsilicat mit einer Seifenmasse.

Nach **D. R. P. 71 180** wird die reinigende Wirkung gewöhnlicher Seife wesentlich erhöht, wenn man ihr pro Kilogramm etwa 6 g Natriumwolframat zusetzt.

Zur Herstellung haltbarer Seifentabletten tablettiert man gleiche Mengen einer entwässerten Natron- oder Kaliseife und entwässertes Boraxpulver. Die so erzeugten Tabletten oder Kugeln zerfallen bei Berührung mit dem Waschwasser unter dem Druck der Handflächen zu einem leichten schaumigen Schlamm, so daß, nicht wie es bei den z. B. in den Toiletten der Eisenbahnwagen verwendeten Seifenstückchen der Fall war, unverbrauchte Seifenreste übrigbleiben. **(D. R. P. 265 587.)**

Über Anwendung des Borax als Waschmittel siehe die ersten Angaben in **Dingl. Journ. 183, 415.**

Nach **E. P. 13 008/1910** erhält man gekörnte Seife oder Seifenflocken mit Boraxgehalt, wenn man Natronseife mit einer heißen Boraxlösung mit oder ohne Zusatz von gepulvertem Borax innig verrührt.

452. Ton-(Sapropel-)waschmittel.

Über die Verwendung des kolloidalen Tones in der Seifenfabrikation siehe die Angaben von **Weston** in **Seifens.-Ztg. 1920, 519.** Vgl. **G. Weißenberger, Kolloid-Z. 1920, 69.**

Man unterscheidet die seifenhaltigen wirklichen Tonseifen von den fettfreien Tonpasten oder Tonsteinen. Erstere gewinnt man aus einer Grundseife oder einem durch Lösungen vermehrten Seifenleim durch trockene oder nasse (Wasser, Pottasche-, Soda-, Salzlösung) Vermischung mit Ton, Kaolin, Talkum, Tripel, Bolus, Kieselgur, Schlämmkreide, Bimsstein, Sand oder anderen erdigen Materialien. Die Tonpasten und Tonsteine werden je nachdem, ob man sie ohne jedes Schaumvermögen oder schäumend oder harzhaltig wünscht, durch bloßes Formen der Tonanschlämmung bzw. Zusatz von Saponin bzw. Zusatz von verseiftem Kolophonium bereitet. Diese letzteren harzhaltigen Tonpasten bilden dann den Übergang zu den Tonseifen. In Pulverform gewinnt man die Tonwaschmittel, wenn man entweder Ton mit Soda oder mit Saponin oder gemahlener Quillaja mischt oder das erdige Material in der Mischmaschine mit einem aus Harzseifenleim und Soda bereitetem Pulver verarbeitet. **(Seifens.-Ztg. 43, 495.)** Vgl. **Pharm. Zentrh. 1916, 123**: Bolus alba als Waschbehelf.

Auch bei den Tonseifen beruht die Waschwirkung wie bei den Fettseifen auf der adsorbierenden Wirkung und ferner auf der Fähigkeit des Tones, mit dem Wasser eine Emulsion zu bilden, die die eingehüllten Stoffe fortnimmt. Hervorhebenswert ist, daß die Waschkraft des Tonseifenproduktes mit 90% Ton wesentlich günstiger ist als jene einer mit nur 20% Ton gefüllten Seife. Der Kolloidton, den man Seifen und Waschmitteln zusetzt, erhöht deren Schaumkraft in hohem Maße, da er die Oberflächenspannung der Lösung bei 20 und 45° um 9,1 bzw. 6,9% mehr erniedrigt als reine Seife. **(H. Kühl, Seifens.-Ztg. 43, 630** bzw. **ebd. 47, 519.**

Der zu Waschzwecken verwendete Ton soll steinfrei, lufttrocken, von grauweißer Farbe, ohne braunrote Flecken sein, die auf Eisenoxydverbindungen schließen lassen, und muß sich mit Wasser zu einer plastischen Masse und weiter zu einer 1proz. Suspension verarbeiten lassen, die innerhalb 2 Stunden zu 30% in Schwebung erhalten bleiben muß. Nach 48 Stunden filtriert soll ein Rückstand von kolloidal gelöstem Ton hinterbleiben. Der Wirkungswert der kolloidalen Tonteilchen erfährt eine Steigerung nicht nur durch Alkalien, und zwar besonders Natronlauge, Natriumcarbonat und Ammoniak, weniger Kalilauge und Pottasche, sondern auch durch lösliche Silicate, Saponin, Seife, Bluteiweiß und Gelatine. So behandelte Tone zeigen dann eine bedeutende Lösefähigkeit für Fett und Blutfarbstoffe, nicht aber für die Eiweißstoffe des Blutes, die fest im Gewebe haften und auch durch Saponin allein nicht entfernt werden können. Mit Alkalien als kolloidweckende Stoffe ließe sich zwar auch in diesem Falle Reinigung bewirken, doch stellten **H. Serger** und **E. Alpers** in diesem Fall die stark schädigenden Einflüsse des Kaolin-Alkaligemenges auf die Wäsche fest. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 64.)** Vgl. **H. Kühl, Seifens.-Ztg. 43, 879.**

Auch nach Angaben von **F. E. Weston** soll Kolloidtonseife eine größere Reinigungskraft besitzen als gewöhnliche Seife, mit der sie das hohe Emulgierungsvermögen teilt. Sie erzeugt starken, beständigen Schaum, z. B. auch in stark verdünnten Lösungen von ölsaurem Natron, die sonst ohne Tonzusatz beim Schütteln nicht schäumen. **(Seifens.-Ztg. 47, 519.)** Vgl. dagegen die Angaben **ebd. Jahrg. 1917, 114,** denen zufolge gerade die kolloidale Beschaffenheit des Tones insofern von Nachteil ist, als solcher Ton mit der Seife eine Adsorptionsverbindung eingeht, wodurch die Schaumbildung und damit die Waschwirkung herabgesetzt wird. Immerhin sind

diese Präparate aus Talk, Bolus oder ähnlichen Silicaten, z. B. durch Pflanzenschleim, gebunden und mit etwas Saponin versetzt (Seifenersatzmittel Separtif) während des Krieges die einzigen Reinigungsmittel gewesen; sie wurden auch mit Medikamenten wie Salicylsäure, Naphthol, Teer, Sublimat usw. zusammen verarbeitet.

Hochgefüllte, feste, geformte Seifen erhält man durch Zerkleinern und Trocknen einer Mischung von Seife und Ton, folgendes Mahlen und Einpressen in Formen. **(D. R. P. 331 715.)**

Außer den geschlämmten Tonen und Kaolinen eignet sich auch Walkerde in hohem Grade zur Herstellung von Waschprodukten. Man preßt auch aus diesem Material für technische Zwecke Stücke, bzw. erhöht die plastischen Eigenschaften des Tones zur Herstellung von Toilettentonen dadurch, daß man ihm Seifenlösungen, Leim oder andere organische Schleim- oder Bindemittel zusetzt, um so zugleich seine Eigenschaft, schnell Wasser aufzunehmen und zu zerfallen, möglichst herabzudrücken. Um andererseits den Quellzustand des Tones zu erhalten, läßt man in ihn Salze einkrystallisieren, die viel Wasser aufnehmen können, und erhält dann nach weiterem Zusatz von 1% Harzseife sehr verwendbare Reinigungspräparate. **(Seifenfabr. 36, 493.)**

Nach **E. P. 162 691** gibt besonders der Bentonit ein natürlich vorkommendes wasserhaltiges Aluminiumsilicat mit Wasser angeteigt eine Masse, die man Seifen, Polier- und Reinigungsmitteln zusetzen kann.

Zur Erhöhung der Waschkraft von Tonreinigungsmitteln und zu ihrer Festigung setzt man dem Ton nassen Holzstoff oder Papiermasse zu, die das rauhe Gefühl, das manche Tone auf der Haut erzeugen, aufhebt, überdies die Abnützung der Masse verzögert und so der Verschlammung der Hausabwässerkanäle vorbeugt. **(D. R. P. 306 235.)**

Das Waschmittel „Ding an sich" ist ein Gemisch von Aluminiumsilicat (Bolus) und Calciumcarbonat. Zur Neutralisation des entstehenden Ätznatrons wird noch Natriumbicarbonat zugefügt. **(Pharm. Zentrh. 1911, 541.)**

Ein Seifenersatz, der trotz seiner Alkalität Haut und Gewebe nicht angreift, wird nach **D. R. P. 300 524** aus einem Ton-Alkaligemenge durch Zusatz von Mineralöl erhalten. Siehe auch **[464 ff.]**.

Zur Herstellung eines Waschmittels oder Seifenersatzes erwärmt man bis auf einen Wassergehalt von 30% eingedampftes Sapropel (Faulschlamm) mit irgendeiner Celluloseablauge evtl. unter Wasserglaszusatz auf 100°. **(D. R. P. 310 051.)**

453. Aluminium- und Magnesiumhydroxyd-Waschmittel.

An Stelle des kolloidalen, in Wasser milchig verteilbaren Tones wurde mit noch größerem Erfolg das in noch höherem Maße disperse gefällte Aluminiumhydroxyd als Waschmittel eingeführt, das ebenso wie die magnesiumhydroxydhaltigen Präparate Kollodor und Eupolin nach **H. Kühl** vorzüglich reinigende Eigenschaften haben soll. Die Ansichten über den Wert dieser Mittel sind übrigens geteilt. Mischungen von kohlensaurer Magnesia mit Calciumchlorid sind jedenfalls minderwertig, wie auch Kalk-, Tonerde- und Magnesiumsalze als Waschmittel wertlos sind. **(H. Kühl, Seifens.-Ztg. 1918, 369 und 46, 578.)**

Ein sehr wirksames Handwaschpräparat erhält man durch warmes Verrühren von 2 Tl. Magnesiumcarbonat, 8 Tl. konzentriertem Wasserglas und 4 Tl. Ölsäure; nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung setzt man noch 1 Tl. Krystallsoda zu und formt die Masse zu Stücken. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1864, 204.)**

Zur Gewinnung eines Reinigungsmittels für Wäsche, das auch als Putzmittel verwendbar ist, emulgiert man nach **D. R. P. 196 893** schwefelsaure Tonerde in Lösung mit der Hälfte Kalkmilch und kocht diese Emulsion mit etwas Glycerin und der doppelten Menge Wasserglas oder Wasserglasseife. Nach dem Zusatzpatent **(D. R. P. 214 555)** wird ein Mittel zur Wäschereinigung oder für andere Putzzwecke hergestellt, wenn man Aluminiumchlorid, Tonerdenatron oder andere ganz oder teilweise lösliche Tonerdeverbindungen in gesättigter Lösung mit 10% Soda, Pottasche, Alkalilauge oder Ammoniak und Wasserglas von 39° Bé vermengt. Die Emulsion wird koliert und mit Glycerin oder Seifen oder mit wasserlöslicher Stärke, Gelatine usw. zusammengeschmolzen.

Mit Wasser kolloidal anschlämmbare Reinigungsmittel erhält man durch Mischen von Aluminiumsulfat mit Soda oder einer anderen Kohlensäureverbindung des Natriums oder mit Magnesiumcarbonat, evtl. bei Gegenwart eines Bleichmittels. **(E. P. 146 222.)**

Ein pastoses Waschmittel erhält man aus dem zunächst sirupösen Umsetzungsgemenge von 2,5 Tl. Magnesiumchlorid, gelöst in 5 Tl. Wasser, 3 Tl. $33^1/_3$ proz. Natronlauge, 80,5 Tl. 37,5 grädiges Wasserglas und 2 Tl. Bicarbonat beim Stehenlassen. Das gebildete, die Stabilisierung des Kieselsäuregels bewirkende Magnesiumoxydhydrat kann man auch aus dem Chlorid und Kalkhydrat oder aus Wasserglas und gebrannter Magnesia vorher erzeugen und dem Reaktionsgemisch zusetzen. **(D. R. P. 314 909.)** Man arbeitet nach einer Abänderung des Verfahrens in der Weise, daß man die wässerige Bicarbonatsuspension in die rasch bewegte Mischung von Magnesiumhydroxyd und Wasserglas evtl. unter Druck einströmen läßt. Das Bicarbonat kann auch durch Kohlensäure ersetzt werden. **(D. R. P. 318 151.)**

Ein leichtes, infolge seines Gehaltes an Magnesiumoxyd und -oxychlorid reinigend wirkendes, schaumerzeugendes Seifenersatzprodukt erhält man durch Vermischen von Magnesiazement, der aus der spezifisch leichten Magnesia auf heißem Wege erzeugt wurde, mit Magnesiumcarbonat, Bariumsulfat, Kaolin oder anderen Feinpulvern vor der Erhärtung. Die seifenähnlich formbaren Stücke liefern mit Wasser verrieben Schaum ohne pulverig zu zerfallen. **(D. R. P. 308 609.)**

Nach dem Zusatzpatent vollzieht man die Umsetzung in der Kälte bei Gegenwart überschüssigen Carbonates, arbeitet also in der Weise, daß man z. B. ein Gemenge von 10 Tl. Magnesia usta und 40 Tl. Magnesiumcarbonat mit 110 Tl. einer 18proz. Magnesiumchloridlösung unter evtl. Zusatz von Farb-, Riech- oder Heilstoffen verknetet, den zähen Teig in Stücke schneidet und formt. **(D. R. P. 311 160.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens wässert man die Stücke nach kurzer Abbindezeit, um das noch unverbundene Magnesiumchlorid herauszulösen und ein Nachhärten des Produktes zu verhüten. **(D. R. P. 313 319.)**

Auch durch Vermischen von mit Kalk versteiftem Wasserglas mit Magnesiumcarbonat und Ätzkali erhält man ein seifenartiges Produkt, das auf der Haut wegen des gebildeten Magnesiumhydroxydes bzw. -hydrosilicates ein fettähnliches Gefühl erzeugt. **(D. R. P. 311 963.)**

In **D. R. P. 325 796** wird als gallertiges, seifenartiges Reinigungsmittel eine Metallsilicatlösung verwendet. Man vereinigt z. B. die Lösung von 24 Tl. 38—40grädigem Wasserglas mit jener von 20 Tl. krystallisiertem Magnesiumchlorid in je 1000 Tl. Wasser.

Die mit gelförmigem Aluminium- oder Magnesiumhydroxyd gewaschenen Stoffe werden zweckmäßig zur Überführung des dem Gute noch anhaftenden Waschmittels in wasserlösliche Form und zur Entfernung des von Schmutzresten herrührenden grauen Scheines auf dem Waschgute mit sehr verdünnten Säuren oder sauren Salzen namentlich mit Salmiak nachbehandelt. **(D. R. P. 319 472.)**

Zur Herstellung eines Seifenersatzes behandelt man die 70—80° warme Kaliendlauge **(Bd. IV [18])** mit 5,5—6,5% Ätzkalk enthaltender Kalkmilch, deren Menge jedenfalls geringer sein soll, als dem Magnesiumgehalt der Endlauge äquivalent ist, und scheidet so den Gips nicht in harten Körnchen, sondern in kleinkrystallinischer Form ab. Bei größerem Gipsgehalt kann man auch zuerst durch Chlorcalciumzusatz den Gips abscheiden und ihn vor der Kalkmilchbehandlung abfiltrieren. **(D. R. P. 320 048.)**

Zum Waschen und Reinigen behandelt man das Waschgut mit wasserreichem gelförmigem Aluminiumhydroxyd, das man durch Umsetzen von Aluminiumsalzlösungen mittlerer Konzentration (1 : 20—100) mit überschüssigem Ammoniak erzeugt. Die Fällungen sind filtrierbar und auswaschbar und besitzen höchst disperse Form, sie dringen in der fein verteilten Form in alle Gewebefasern ein und emulgieren daselbst die Fett- und Schmutzteilchen ähnlich wie Seife. **(D. R. P. 323 193.)**

Als Wasch- und Reinigungsmittel für Haut, Wäsche oder Gebrauchsgegenstände aus Holz oder Metall eignet sich gallertiges Aluminium- oder Magnesium-, auch Eisen- oder Kieselsäurehydroxyd, die in der Form, wie man sie durch Ausfällen z. B. einer verdünnten Aluminiumsalzlösung mit Ammoniak erhält, mit Fetten, Ölen und Kohlenwasserstoffen, leicht emulgierbar sind und sich trotz ihres Wasserreichtums mit Kohlenwasserstoffen, Erdöl, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen oder anderen in der Reinigungstechnik verwendeten Stoffen leicht mischen. **(D. R. P. 312 220.)** Nach dem Zusatzpatent setzt man dem gelförmigen Aluminiumhydroxyd zur Erhöhung der Waschfähigkeit mittelfette Kaolintone oder Magnesiumsilicate zu. **(D. R. P. 316 752.)** Nach dem weiteren Zusatzpatent behandelt man das Waschgut mit gelförmigem, kolloidalem Magnesiumhydroxyd, das man als schäumendes Produkt durch Fällung von Magnesiumchlorid bzw. Kaliendlauge mit Kalkmilch bei 70—100° gewinnt. **(D. R. P. 319 933.)**

454. Bimsstein-, Sandseife, Scheuerpulver. — Chlorhaltige Waschmittel.

Eine sehr gute Bimssteinseife erhält man nach **F. Eichbaum, Seifens.-Ztg. 1885, 242,** durch Vermischen von 25 kg Cocosöl mit 10 kg Bimssteinpulver, 0,5—1 kg Glycerin, 40 g Frankfurter Schwarz und 12 g Ultramarinblau und Verseifen mit 12,5 kg 40grädiger Lauge (verdünnt mit 1 l Wasser) bei 35°. Dann parfümiert man, wenn die Masse guten Verband zeigt, mit 100 g Bergamotte-, 30 g Citronen- und 30 g Thymianöl und gießt in Formen. Das Verreiben des Cocosöles mit dem Bimsstein muß langsam, anfänglich unter Zufügung nur geringer Ölmengen, erfolgen, bis eine homogene dünnflüsssige Masse gebildet ist, die man der im Kessel befindlichen Gesamtölmenge zufügt.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 855** wird eine Bimssteinseife hergestellt durch Verrühren von 20 kg geschmolzenem Cocosöl mit 12 kg feingemahlenem Bimsstein und einer Mischung von 13 kg 36grädiger Natronlauge mit 2 kg Wasserglas bei 35°. Die Seife wird in Formen gepreßt.

Nach **Belg. P. 238 146** erhält man eine Seife, die für jeden Zweck verwendbar ist, indem man 1. 1350 g Olivenöl, 428 g Ätzkali, 2 l Wasser; 2. 2 kg Cocosöl, 720 g Ätzkali, 2 l Wasser löst, beide Mischungen vereinigt, kocht und 600 g Bimsstein nebst der nötigen Menge eines Alkalisalzes hinzufügt.

Zur Herstellung einer Handwerkerseife von kräftiger reinigender Wirkung verseift man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 391** 50 kg Talg und 50 kg Palmkernöl nach Zusatz von 25 kg Kieselkreide oder Bimssteinpulver und 10 kg Sägemehl, das man vorher mit 6 kg Petroleum getränkt hat, bei 40° mit 47 kg einer 70° warmen 38grädigen Ätznatronlauge. Statt des Petroleums kann man auch Tetrachlorkohlenstoff verwenden, das man ebenso wie das Petroleum der Seife auch erst zum Schluß zugeben kann. In diesem Falle emulgiert man jedoch zweckmäßig 80 Tl. Tetrachlorkohlenstoff und 15 Tl. Palmkernölfettsäure bei mäßiger Temperatur mit 7 Tl. 40grädiger Natronlauge und rührt diese Emulsion in die möglichst kalte Seife ein.

Eine Sandseife für Toilettenzwecke nach Art der „Abradorseife" erhält man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 801** durch Einrühren von 30 kg feinem Silbersand in eine evtl. gefärbte oder parfümierte Seife aus 50 kg Cocosöl und 25 kg 38grädige Ätznatronlauge.

Die „Mapura-Paste", ein Waschmittel, das besonders zähe haftende Verunreinigungen der Hände, wie Ölfarbe, Ölbleiweiß usw. sehr gut entfernen soll, besteht nach **J. F. Sacher** aus 45% Wasser, 50% fein verteilter Kieselsäure und 5% Seife. Sie wirkt in erster Linie mechanisch dadurch, daß sie beim Waschen die Poren der Oberhaut ausfüllt und die Verunreinigungen durch ihren Gehalt an Kieselkreide reibend entfernt. (**Seifens.-Ztg. 1912, 894.**)

Nach **E. P. 1988/1912** soll eine geleeartige Masse aus Bimsstein-, Sand- oder Kieselkreidepulver mit verdünnten Lösungen von Wasserglas, Glycerin, Tragant, Hausenblase oder Stärke mit oder ohne einem Zusatz von Kali oder Natronseife als Reinigungsmasse an Stelle von Seife verwendbar sein.

Einen billigen Seifensand erhält man nach **Seifens.-Ztg. 1911, 771** durch Vermischen von 8—12 Tl. gemahlener Krystallsoda oder sodahaltigen Seifenpulvers mit 88—92 Tl. gemahlenem Quarzsand, Bimssteinpulver, Schlämmkreide usw.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 537** erhält man billige Scheuerpulver für Geschirre, Küchenmöbel, Fußböden usw. durch Vermischen von 80—90 Tl. Neuburger Kreide, Bimssteinpulver, Kieselgur usw. mit 10—20 Tl. eines sodahaltigen Seifenpulvers; statt des letzteren kann bei ganz billigen Sorten gemahlene Soda genommen werden. Oder man mischt gleiche Teile Schmierseife, fein gesiebten weißen Sand und calcinierte Soda und preßt die warm werdende von selbst zerfallende Masse zur Gewinnung des marktfähigen Seifensandes durch ein Drahtsieb.

Die Scheuerpulverrohstoffe und -fabrikation bespricht **Grempe** in **Seifens.-Ztg. 1922, 180.**

Ein Seifensand wird nach **Seifens.-Ztg. 1911, 8** aus 80 Tl. Quarzsand, 4 Tl. Schlämmkreide und 16 Tl. grob gemahlener Krystallsoda hergestellt. Für bessere Sorten verwendet man gemahlene Kernseife oder ein sodahaltiges Seifenpulver als Zusatz zu dem Quarzsand. Nach dem Preise richtet sich auch die Parfümierung mit Safrol, Citronenöl, Lavendelöl usw.

Zur Erzielung des festen Zusammenhaltens von Sandseife wählt man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 1236** als Grundlage eine harzreiche Harzseife oder nimmt als Bindemittel Gelatine, Gummi arabicum u. dgl.

Die Herstellung dieser seifehaltigen Scheuerpulver ist die denkbar einfachste: Man mischt z. B. nach **Techn. Rundsch. 1908, 16** 2 kg chemische Seife, 1 kg Faßseife und 5 kg calcinierte Soda innig in einer Seifenpulvermühle und vermahlt, nachdem das Seifenpulver einen Tag sich selbst überlassen blieb, mit 40 kg weißem Sand und 2 kg Schwerspat. Nach gründlichem Durchschaufeln siebt man die Ware und kann sie ohne weiteres verpacken. Die aus Bimssteinpulver und 5—12% Kernseife bestehenden seifenartigen Reinigungsmittel sind zum Teil unter dem Namen „Sapolin" oder „Sapolio" u. dgl. im Handel.

Nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 299** bewährt sich in der Praxis ein Waschmittel sehr gut, das man aus „ozonisiertem" Terpentinöl gewinnt, also durch Verrühren von 6 Tl. Terpentinöl mit einem Gemenge von 10 Tl. Chlorkalk, 75 Tl. Wasser, 65 Tl. Ammoniaksoda und 35 Tl. Wasserglas. Die überschüssige Soda kann in ihrer Wirkung abgeschwächt werden, wenn man der Masse einen weiteren Zusatz von Seife, Harz oder Fett gibt, bei passender Wahl dieses Zusatzmittels wird auch die reinigende Wirkung des Waschmittels erhöht. In größerer Menge zugesetzt, entzieht die Soda dem Gemenge das Wasser, so daß das Waschmittel pulverisierbar und trocken wird.

Zur Herstellung eines Waschmittels kocht man nach **D. R. P. 81 070** 1 kg rohe Soda mit 300 g ungelöschtem Kalk und 1 l Wasser und fügt zu der erhaltenen Natronlauge 300 g Fett oder Öl und 100 g zerkleinertes Zink oder Zinn hinzu. Wenn die Wasserstoffentwicklung nachläßt, versetzt man mit $^1/_2$ kg 8—9proz. Chlorwasser, gießt von dem überschüssigen Metall ab und läßt das Produkt etwa 8 Tage stehen, wobei es zu einer feinpulverigen Masse zerfällt. Das Metalloxyd soll die Ätzwirkung des Ätzalkalis aufheben.

455. Sauerstoffabgebende Waschmittel allgemein.

Das Bleichen der Gewebefasern mit sauerstoffabgebenden Präparaten ist im II. Bande im Abschnitt Textilbleicherei besprochen, Vorschriften zur Herstellung der Präparate selbst finden sich im IV. Bande. Hier soll im Zusammenhang mit dem Waschprozeß der Wäsche über Waschmittel berichtet werden, die Perverbindungen enthalten und zur Reinigung und Bleichung der Wäsche und anderer Gebrauchsgewebe dienen. Diese Präparate sind größtenteils Seifen, denen man die sauerstoffabgebenden Verbindungen als chemisch wirksame Füllung einverleibt.

Das Bleichen der Wäsche bezweckt die Überführung färbend wirkender organischer Stoffe in ungefärbte oder in lösliche, herauswaschbare Verbindungen. Die verschiedenen älteren Bleichmittel (Chlor und seine Verbindungen, schweflige Säure und ihre Salze), deren Wirkungsweise auf Oxydationsvorgängen beruht, werden neuerdings durch die elektrolytischen und durch Bleichverfahren verdrängt, die auf der Sauerstoffabgabe von Wasserstoffsuperoxyd, seinen Alkalisalzen und von Alkalipersalzen der Borsäure beruhen.

Die Waschwirkung bleichender Waschpulver ist praktisch gleich Null, wenn man mit destilliertem Wasser wäscht. Ein Zusatz von Kochsalz (1 : 2000) bleibt auf die Bleichwirkung ohne Einfluß, ebenso ein geringer Kalkzusatz, der dem Wasser die Härte von 2—3 deutschen Graden verleiht. Ein Zusatz von so viel Calciumsulfat, daß Wasser von 10 Härtegraden resultiert, erhöht oder beschleunigt erst die Bleichwirkung des Waschpulvers. Nach **P. Heermann** ist es fraglich, ob bei dieser Erscheinung der fettsaure Kalk als Kontaktkörper wirkt oder ob eine sekundäre Reaktion über ein labiles Calciumperoxyd stattfindet. **(Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 1909, 373.)**

Vorwiegend lauten wohl die Urteile über den Wert von Sauerstoffbleichmitteln zum Waschen von Geweben günstig (siehe **J. Pfleger** bzw. **R. Bürstenbinder, Chem.-Ztg. 1918, 137** u. **159),** doch fehlt es auch nicht an Stimmen, die jenen Mitteln direkt eine stark schädigende Wirkung auf die Wäsche zuschreiben, die sich namentlich dann äußern soll, wenn gleichzeitig in den Waschflüssigkeiten Metallsalze vorhanden sind. **(P. Heermann, ebd. 85** u. **159.)**

Die Cellulose der Weißwäsche wird von sauerstoffabgebenden Mitteln unzweifelhaft angegriffen, wobei, wie **R. Haller** nachwies, bei Behandlung mit Perhydrol als Zwischenprodukt der Aufspaltung des Cellulosemoleküls ein Celluloseperoxyd auftritt. Es scheint, als würde Tonerde, mit der man Wäsche imprägniert, sie gegen den Angriff sauerstoffhaltiger Waschmittel schützen. **(Text.-Forschg. 2, 79.)**

Die Sauerstoffpräparate werden der Wäsche dann nicht schädlich, wenn man die Stücke zuerst mehrere Stunden in der warmen 0,3 proz. Lösung von Soda oder eines Ammoniakpräparates bewegt, dann mit Seife durchwäscht, kräftig spült und in diesem gereinigten Zustand mit dem Sauerstoffpräparat behandelt, wenn man also ungekocht gewaschene Wäsche nachträglich einem Sauerstoffbleichprozeß unterwirft. Dieser umständlichere Weg hat zu Zeiten der Kohlennot Aussicht auf Erfolg. **(J. Leimdörfer, Seifens.-Ztg. 1918, 333.)**

Ohne Anwendung dieser Vorsichtsmaßregeln wird jedoch die Wäsche durch die Sauerstoffpräparate wesentlich stärker geschädigt als durch die Anwendung der üblichen sauerstofffreien Waschmittel und kann unter besonderen örtlichen Verhältnissen bis zur Durchlöcherung zerstört werden, wenn, wie es meistens der Fall ist, unsachgemäß verfahren wird. **(Chem.-Ztg. 1918, 337** u. **342.)** Nach anderen Ansichten schädigen jedoch einwandfreie Sauerstoff-, besonders Percarbonatwaschmittel die Faser auch dann nicht, wenn Rost- und Kupferflecken vorhanden sind. **(H. Kühl, Seifens.-Ztg. 1919, 252;** vgl. **Haas, Chem.-Ztg. 1919, 49** u. **354.)**

Wie man sieht, sind die Auffassungen über den Nutzen oder die Schädlichkeit dieser Waschmittel noch sehr geteilt (vgl. auch **E. Luksch, Seifens.-Ztg. 1912, 3; Keutgen, ebd. S. 663** und **H. Leitholf, ebd. S. 1064** u. **1086),** doch werden sich die Seifenpulver mit Zusatz von Sauerstoffbleichmitteln dann im Handel erhalten, wenn sie so hergestellt werden, daß die Grundmasse möglichst trocken, und eine Zersetzung des Präparates nicht zu befürchten ist. Sie haben eben, trotz ihrer unleugbar schädigenden Wirkung auf die Faser und auf die Farben gefärbter Gewebe, den großen Vorteil einer intensiven, die Rasenbleiche völlig ersetzenden Bleichwirkung und sind zugleich, was für die Hauswäsche sehr in Betracht kommt, starke Desinfektionsmittel. Durch die wohl bald allgemein zur Anwendung gelangende Waschmethode mittels elektrolytisch hergestellter Bleichlaugen wird jedoch jene unentschiedene Frage wohl ihre rasche Erledigung finden. Vgl. hierzu **E. O. Rasser, Zeitschr. f. Textilind. 1918, 51, 61** u. **72.**

Um Peroxydsalze und Metallsuperoxyde haltbar zu machen, mahlt man sie mit einer Leimlösung, trocknet die erkaltete Masse und mahlt sie abermals. **(D. R. P. 334 868.)**

456. Perboratseifen und -waschmittel. (Andere Persalzpräparate).

In **Seifens.-Ztg. 1911, 1255** u. **1278** wird über die Verwendung des Natriumperborats in der Seifenfabrikation und im Haushalte berichtet. — Über seine Herstellung s. **Bd. IV [115].**

Über die in der Seifenindustrie gebrauchten Sauerstoffverbindungen siehe die Aufsatzfolge von **M. Bauer** in **Seifens.-Ztg. 1912,** beginnend **S. 1133.** Verfasser bespricht die Herstellung und Verwendung der verschiedenen natriumsuperoxyd- und perborathaltigen Präparate von Art des Oxons, Oxyeliths und geht zum Schluß auch auf die weitere Anwendbarkeit dieser Stoffe in der Wein- und Likörindustrie, Medizin, Photographie, Kosmetik, zur Sterilisierung des Trinkwassers usw. ein.

Nach Versuchen, die **E. Bosshard** und **K. Zwicky, Seifens.-Ztg. 1912, 290** u. **337** über die Haltbarkeit perborathaltiger Waschmittel anstellten, sind Mischungen von Perboraten mit Seifenpulvern und anderen Zusätzen an und für sich weniger haltbar wie das Perborat selbst oder wie seine Mischung mit Soda, Pyrophosphat oder Silicofluorid, besonders dann, wenn die Seife überschüssiges Alkali und Füllmittel enthält, die nicht frei von Schwermetallen sind. Die Zersetzung aller dieser Seifen wird durch Feuchtigkeit oder durch die Gegenwart krystallwasserhaltiger Substanzen oder von Eisenoxyd, Braunstein usw. beschleunigt, so daß diese Seifen nach etwa einem Jahre überhaupt keinen aktiven Sauerstoff mehr besitzen. Eine reine Oleinseife und Perborat mit einem aktiven Sauerstoffgehalt von 10% ist hingegen jahrelang haltbar. Im Gegensatz zu dieser Angabe sind jedoch nach anderen Mitteilungen bei der Verarbeitung von Seifenpulvern mit Perborat Olein und andere ungesättigte Verbindungen auszuschließen, da diese besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit zersetzend auf die Sauerstoffverbindung einwirken. Nach **Seifens.-Ztg. 1912, 198** ist das geeignetste Material zur Bindung des Perborats das Pulver einer Kernölfettsäureseife.

Speziell für die Seifenindustrie soll das an Stelle von Chlor vorteilhafter verwendbare Natriumperborat 10—11% aktiven Sauerstoff enthalten, den es bei 30° abzugeben beginnt und bei 100° völlig abgespalten hat. Dieser Eigenschaft der Sauerstoffabspaltung schon bei niederer Temperatur sind die ungenügenden Erfolge mit perborathaltigen Seifenpulvern zuzuschreiben, da naturgemäß das Perborat, was Aufbewahrung und Verarbeitung betrifft, besondere Sorgfalt erfordert. Man mischt daher am besten das aus Fettsäuren wie üblich bereitete Seifenpulver, unter Vermeidung jedes weiteren Zusatzes besonders an Wasserglas, im fertigen Zustande mit 10% Perborat und bewahrt die Pulver trocken und möglichst kühl auf. Nur dann, und ferner, wenn für entsprechende Verpackung gesorgt wird, bilden diese Seifenpulver hervorragende Waschmittel, die die Wäsche nicht angreifen und doch in kürzester Zeit gründlich reinigen. **(Seifens.-Ztg. 38, 1255 u. 1278.)**

Trockene Gemische sauerstoffabgebender Präparate (Natriumsuperoxyd oder Perborat) mit Soda, Seifenpulver oder Borax zersetzen sich mit der Zeit, trotz aller angewendeten Vorsichtsmaßregeln chemischer Art. Es wird daher empfohlen die Einzelbestandteile nicht zu mischen, sondern unter Zwischenlagerung einer aus einem indifferenten Pulver bestehenden Isolierschicht schichtweise zu verpacken. **(D. R. P. 298 677.)**

Vergleichende Waschversuche von Leinwand und Baumwolle mit Kernseife, Soda, Wasserglas und Perborat ergaben bei Verwendung weichen Wassers mit Wasserglas eine merkliche, mit Perborat eine größere Schädigung der Baumwolle. Die mit Wasserglas gewaschenen Gewebe blieben zwar weiß, aber völlig glanzlos und stumpf, und noch schlechter war der Griff bei mit Soda und Wasserglas gewaschenem Zeuge, während die mit Seife gewaschenen Probestücke erhöhten Glanz und blendende Weise zeigten. Weiter stellten **A. Grün** und **J. Jungmann** fest, daß sich Perborat bei Gegenwart von Seife in jeder Art von Wasser gleich schnell zersetzt, Soda verzögert die Zersetzung, Wasserglas macht die Perboratlösung in hartem Wasser praktisch völlig beständig und schützt es auch im kalten destillierten Wasser vor Zersetzung. **(Seifenfabr. 1917, 507 ff.)**

Zur Bereitung haltbarer Mischungen aus Seifen und aktiven Sauerstoff enthaltenden Boraten mischt oder verschmilzt man die Seife oder das Seifenpulver mit Natriumperborat, dem man geringe Mengen ($^1/_6$—$^1/_{12}$ Mol.) Magnesium-, Strontium-, Barium- oder Zinksalze, vornehmlich Sulfate, zusetzt. Wertvoll ist besonders, daß man die Stoffe nicht im äquimolekularen Verhältnis anzuwenden braucht, da sich so nicht in dem Maße schwerlösliche Seifen bilden, wie bei Verwendung der äquimolekularen Mengen von Perborat und z. B. Magnesiumsalz. Überdies zeigt die Alkalität der neuen Produkte keine Verringerung. **(D. R. P. 258 393.)**

Zur Herstellung peroxydhaltiger Seifen verarbeitet man ein Gemisch von freien, festen Fettsäuren und Natriumperborat mit einem fettsauren Salz unterhalb des Schmelzpunktes der Fettsäuren, setzt also zur Beschleunigung der Umsetzung Seife hinzu. **(D. R. P. 278 280.)**

Zur Herstellung sauerstoffhaltiger Seifen preßt man das innige Gemenge völlig entwässerten Reinseifenpulvers mit Salzen der Überborsäure oder der Überkohlensäure unter so hohem Druck, daß das Gemisch zu einer homogenen Masse zusammenschmilzt. Je nach der Art des Seifenpulvers kann man das unbegrenzt haltbare Produkt für medizinische, kosmetische und auch für technische Zwecke verwenden, es eignet sich besonders für die Behandlung von Wollwäsche, die bei der Reinigung nicht gekocht werden darf. **(D. R. P. 297 164.)**

Bei der Bereitung eines Waschmittels verarbeitet man wie üblich Seife, Benzin und Natriumperborat und setzt dem Gemisch zur Verhütung von Explosionen kohlensaures Alkali und die äquivalenten Mengen einer Säure oder direkt Salmiak zu, so daß bei Anwendung des Waschmittels in Gegenwart von Wasser in der Hitze Kohlensäure bzw. Ammoniak frei wird, die die Benzindämpfe vor Oxydation schützen. **(D. R. P. 296 922.)**

Das Waschpulver „Mach's allein" besteht nach **Südd. Apoth.-Ztg. 1911, 208** aus 17,4% wasserfreier Seife, 65% wasserfreier Soda, 8% Natriumperborat und 9,9% Wasser. Nach **Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.** enthält es jedoch 25% Natriumsuperoxyd, 25% Talkum und 50% Paraffin. Ähnliche Zusammensetzung zeigen die Präparate „Ozonit", „Dixin" (mit 38% Reinseife) u. a.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 143** stellt man ein Waschmittel nach Art des „Persils" (der Analyse nach bestehend aus 24% Reinseife, 8,4% Wasserglas, 27,2% Soda, 30,1% Wasser und 10% Perborat) auf folgendem Wege dar: 170 Tl. Ätznatronlauge (34grädig) werden mit 250 Tl. Wasserglas auf 80° erhitzt und mit 220 Tl. Palmkernöl verbunden. Der entstandene Seifenleim wird mit 270 Tl. trockener, calcinierter Soda verkrückt, die dicke Masse in dünner Schicht ausgebreitet und in kaltem Zustande fein gemahlen. Dem Pulver werden 100 Tl. Natriumperborat beigemischt.

Nach **Scheible, Desinfekt. 1911, 429** ist das Waschmittel „Persil" in der üblichen, für Wäschezwecke in Betracht kommenden Konzentration von 1% schon bei 40—50° ein starkes Desinfektionsmittel.

Zur Darstellung sauerstoffabspaltender Seifen erwärmt man Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure oder ihre Mischungen nach **A. P. 917 828** in molekularen Mengen mit Natriumperborat eine Viertelstunde auf dem Wasserbade. Die Seifen sind alkalifrei und haben wegen ihres Gehaltes an aktivem Sauerstoff desinfizierende und bleichende Wirkung.

Ein Seifenpulver mit Perboratgehalt wird nach **Seifens.-Ztg. 1912, 248** hergestellt durch Vermahlen eines aus 200 kg Palmkernöl, 230 kg 26grädiger Natronlauge, 100 kg 38grädigem

Natronwasserglas und 400 kg trockener Ammoniaksoda erhaltenen Seifenpulvers mit 100 kg, das ist 10%, Natriumperborat.

Ein fettfreies sauerstoffabgebendes Seifenpulver besteht nach **Seifens.-Ztg. 1916, 119** aus 82,35% Soda, 6,5% Perborat und 1,15% Saponin.

Am besten eignen sich zur Herstellung bleichend wirkender Seifen und Seifenpulver die Alkalipersulfate, die man in der Menge von 5—10% des Seifengewichtes mit Vaselin oder Wollfett verrieben, der Seife vor dem Pilieren bzw. dem Seifenpulver nach dem Trocknen während des Mahlens in trockener Pulverform zusetzt (**Bd. IV [119]**). Vgl. **K. Braun, Seifens.-Ztg. 1907, Nr. 51** u. **52**, ferner **Chem. Zentr.-Bl. 1907, II, 1871.**

Zur Herstellung eines in der Wärme haltbaren, kräftig reinigend wirkenden Waschmittels vermischt man Seife oder andere geeignete Waschmittel mit Perphosphaten. (**D. R. P. 279 306.**)

Nach **D. R. P. 149 335** mischt man zur Herstellung bleichend wirkender Seifen der Grundseife Alkali- oder Ammoniumsalze der Überbor- oder Überkohlensäure zu.

Reinigungs- und Bleichmittel erhält man durch Mischen von Salzen der Überkohlensäure und Überschwefelsäure mit Soda oder Bicarbonat unter Zusatz chlorierter Kohlenwasserstoffe von Art des Trichloräthylens. (**E. P. 172 667.**)

457. Perboratpräparate mit organischen Säuren.

Zur Herstellung fester, haltbarer, mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd entwickelnder Präparate mischt man Natriumperborat mit weniger als 2 Mol. Krystallwasser ($^1/_2$—1 Mol.) mit festen sauren Verbindungen, also z. B. mit Weinsäure (1 : $^1/_2$ Mol. = 91 : 75 Tl.) oder ebenfalls entwässerter Citronensäure (1 : $^1/_3$ Mol. = 100 : 64 Tl.). (**D. R. P. 243 368.**) Nach dem Zusatzpatent verwendet man statt des Natriumperborates die Perborate des Kaliums-, Ammoniums, Calciums und Magnesiums, denen man einen Teil ihres Krystallwassers entzogen hat. (**D. R. P. 245 221.**) Nach dem weiteren Zusatzpatent ersetzt man die teilweise entwässerten Perborate durch die teilweise entwässerten Percarbonate oder Superoxyde der alkalischen Erden, des Magnesiums und der Schwermetalle. (**D. R. P. 247 988;** vgl. **D. R. P. 93 314.**) Oder man geht schließlich nicht von teilweise entwässerten Perverbindungen aus, sondern bewirkt die Entwässerung in der Mischung selbst dadurch, daß man ihr entwässertes Glaubersalz, geschmolzenes Calciumchlorid oder Natriumacetat zusetzt. Ein besonders haltbares Gemisch resultiert z. B. aus 154 Tl. krystallisiertem Natriumperborat, 172 Tl. trockenem Bitartrat und 82 Tl. wasserfreiem Natriumacetat oder 56 Tl. wasserfreiem Chlorcalcium. (**D. R. P. 250 522.**)

Zur Herstellung leicht löslicher, haltbarer Perboratpräparate löst man das Perboratsalz mit einem neutralen Salz einer organischen Säure, das mit Boraten komplexe Salze bildet, und nicht katalytisch auf Superoxyde und Persalze einwirkt. So dampft man z. B. Magnesiumperborat mit Natriumborocitrat oder mit Natriumborotartrat ein. Letzteres wird hergestellt, indem man Borax mit Weinsäure und der berechneten Menge Soda eindampft. Oder man mischt Natrium- oder Magnesiumperborat mit Aluminiumnatriumtartrat oder Aluminiumborotartrat oder den Borocitraten oder -tartraten des Natriums oder Magnesiums und dampft die Lösung zur Trockne. Nach dem Zusatzpatent nimmt man an Stelle der neutralen Salze die sauren Salze in trockener Form oder als Lösung, wobei die zugeführte Acidität die Menge nicht überschreiten soll, die zur Absättigung der Hälfte des in den Perboraten vorhandenen Alkalis erforderlich ist. Zur Entwässerung werden die Mischungen in mit Wasser bzw. verdünntem Alkohol angefeuchtetem Zustande wieder getrocknet oder bei Wasserbadtemperatur geschmolzen. Man erhält so z. B. mit Aluminiumnatriumtartrat, das man durch Auflösen von Tonerdehydrat in Natronlauge unter Zusatz von Weinsäure erhält, oder mit Kaliumbioxalat ohne Sauerstoffverluste sandige Pulver, die zur Herstellung von Zahnpasten, Sauerstoffseifen, Sauerstoffhautcremes, Sauerstoff-Mentholdragées, Desinfektionstabletten und Wasch- oder Bleichpräparaten dienen. Die Beständigkeit dieser Mischungen äußert sich besonders im Verhalten gegenüber katalytisch wirkenden Substanzen. Während sich Perboratsalze mit Mangansalzlösungen unter Sauerstoffentwicklung rasch braun färben, bleiben diese Mischpräparate wasserklar und beginnen erst über 70° langsam Sauerstoff abzuspalten. (**D. R. P. 261 633** u. **271 194.**)

Zur Gewinnung haltbarer Gemische von Natriumperborat mit Weinsäure oder Citronensäure mischt man das krystallisierte Perborat mit einer möglichst konzentrierten, stark abgekühlten wässerigen Lösung der betreffenden Säure und dampft den vom Überschuß der Ausgangsstoffe getrennten Sirup im Vakuum bei niederer Temperatur zu einer zwar hygroskopischen, aber haltbaren, festen Masse ein. (**D. R. P. 283 981.**)

Nach **D. R. P. 257 808** erhält man haltbare, feste Perboratmischungen, die mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd entwickeln, durch Vermischen von krystallisiertem Natriumperborat mit äquivalenten Mengen von sauren Salzen der Sulfobenzoesäure. Man vermischt 10 Tl. krystallisiertes Natriumperborat mit 14,6 Tl. saurem sulfobenzoesaurem Natron und erhält so ein feines Pulver, von dem 12 g mit 100 ccm Wasser einer 1 proz. Lösung von Wasserstoffsuperoxyd (vgl. **Bd. IV [110]**) entsprechen, die gleichzeitig 1,8% Borsäure enthält. (**D. R. P. 257 808.**)

Man kann den aktiven Sauerstoff enthaltenden Waschmitteln, insbesondere Gemengen aus Seife, Soda und Perborat zur Erhöhung der reinigenden Wirkung und zur Festhaltung des Sauer-

stoffes Lysalbinsäure oder Protalbinsäure oder deren Salze zusetzen. Beim Erwärmen der 1proz. Lösung dieses Waschmittels in Wasser wurde festgestellt, daß bei 90° noch 50% der ursprünglichen Sauerstoffmenge vorhanden waren, während sich ohne jenen Zusatz kein Sauerstoff mehr vorfand. **(D. R. P. 314 590.)**

458. Superoxydseifen und -waschmittel.

Die wasserstoff- oder natriumsuperoxydhaltigen Waschmittel sind nur kurze Zeit im Handel gewesen, erstere wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit, letztere allein schon aus dem Grunde, weil das Natriumsuperoxyd an und für sich ein schwer zu handhabender, sogar gefährlicher Körper ist, der, in Berührung mit organischen Stoffen gebracht, zur Explosion neigt. Überdies stellte **J. Leimdörfer, Seifens.-Ztg. 1908, Nr. 4** fest, daß die Wäsche, die etwa zwanzigmal mit natriumsuperoxydhaltigen Waschpulvern („Fein heraus" oder „Ding an sich", das nach **Färberztg. 1907, 82** u. **171** aus Natriumsuperoxyd und Seifenpulver besteht) gewaschen wurde, eine Minderung der Festigkeit um etwa 30% erfährt, und zwar ist diese Schädigung nicht der Einwirkung des bei der Zersetzung des Natriumsuperoxydes entstehenden Ätznatrons zuzuschreiben, da die Waschpulver genügende Mengen von Bicarbonat und Stearinmehl enthalten, um die Alkalität aufzuheben, sondern die Schädigung beruht ausschließlich auf der Wirkung des Oxydationsmittels. Vgl. **Seifens.-Ztg. 1912, 3** u. **8.**

Herstellung und Wirkungsweise des ersten Bleichsodapräparates, das aus Natriumsuperoxyd und ein oder mehreren neutralen Salzen der Erdalkalimetalle bestand, ist in **D. R. P. 74 113** beschrieben. Man mischt Natriumsuperoxyd z. B. mit Magnesiumsulfat allein oder im Gemenge mit Calciumchlorid und erhält beim Lösen der Mischung in Wasser direkt eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd

$$4\,MgSO_4 + 4\,Na_2O_2 + 7\,H_2O = 4\,Na_2SO_4 + [MgO \cdot (OH)_2 \cdot 3\,Mg(OH)_2] + 3\,H_2O_2\,,$$

$$4\,MgCl_2 + CaCl_2 + 5\,Na_2O_2 + 15\,H_2O$$
$$= [MgO(OH)_2 \cdot 3\,Mg(OH)_2] + CaO_2 \cdot 8\,H_2O + 10\,NaCl + 3\,H_2O_2\,.$$

Zugleich bildet sich etwas Erdalkalisuperoxydhydrat, das den Bleichprozeß befördert.

Nach **Ö. P. Anm. 3764/09** wird eine Toiletteseife hergestellt durch Verkochen einer möglichst neutralen Seife mit Wasser und einer Stearin-Glycerinemulsion, Abkühlen auf 20° und Hinzufügen von Wasserstoffsuperoxyd.

Zur Herstellung von Alkalisuperoxydpatronen für Bleichzwecke füllt man einen Stearinhohlkörper nach **D. R. P. 190 140** mit Alkalisuperoxyd, verschließt mit einem Stearinstopfen und umkleidet das Ganze, um die Patrone vor Bruch zu bewahren, mit einem Seifenblock, der in der Größe der zu reinigenden Wäschemenge entspricht. Bei der Behandlung mit warmem Wasser löst sich zuerst die Seife, dann schmilzt die Stearinsäure, und das Wasser gelangt an das zwecks ruhigerer Sauerstoffentwicklung mit Pottasche, Kochsalz u. dgl. verdünnte Superoxyd. Siehe auch die Modifikationen des Verfahrens in **D. R. P. 191 878** und **191 887.**

Auch durch Verschmelzen von 12 Tl. Kalisalpeter und 10 Tl. eines alkalischen Peroxydes soll man nach **E. P. 30 185/1910** zu einem gegen atmosphärische Einflüsse und organische Substanzen (z. B. Seifenpulver) unempfindlichen Waschmittel gelangen.

Nach **D. R. P. 231 376** neutralisiert man das beim Lösen von Alkalisuperoxyd in Wasser allmählich freiwerdende, die Wäsche schädigende Alkalihydroxyd durch Zusatz von in Alkohol gelöster Fett- oder Harzsäure. In dieser kalten Lösung wird die Wäsche 12 Stunden belassen und sodann weiterbehandelt wie gewöhnlich. Die erhaltene Seifenlauge kann für bunte Wäsche weiterbenützt werden, nachdem man die Lösung vom Sauerstoff befreit hat.

Die Waschmittel Ding an sich, Heinzelmännchen und Schneewittchen enthalten sämtlich bis zu 80% Natriumsuperoxyd neben Soda oder Calciumcarbonat und sind bei nicht vorschriftsmäßigem Gebrauch, namentlich in der Hand ungeschulten weiblichen Personals, sehr gefährliche Körper, die z. B. bei tropfenweisem Zusatz von Wasser oder bei schwachem Erwärmen über freier Flamme unter Feuererscheinung explodieren. **(B. Pfyl, Gesundheitsamt 1909, 87.)**

Das unter dem Namen „Hix" im Handel befindliche Bleichmittel wird durch inniges Mischen von 55 Tl. Natriumsuperoxyd und 45 Tl. Tetrachlorkohlenstoff oder 62 Tl. des ersteren mit 100 Tl. Tetrachlorkohlenstoff und 168 Tl. Natriumbicarbonat hergestellt. Das feuchtpulverige Gemenge unterscheidet sich von ähnlichen Waschpulvern und gewöhnlichem Natriumsuperoxyd dadurch, daß es im Wasser sofort untersinkt und unter dem schützenden Einfluß des Tetrachlorkohlenstoffs sich nur langsam zersetzt, so daß der Sauerstoff besser ausgenützt wird. Zugleich ist die Feuergefährlichkeit des Waschpräparates wesentlich herabgesetzt und seine Waschwirkung durch die Gegenwart des harzlösenden Tetrachlorkohlenstoffs stark erhöht. **(D. R. P. 216 898.)**

Statt nach **D. R. P. 216 898** als schützenden Überzug für natriumsuperoxydhaltige Wasch- und Bleichmittel Tetrachlorkohlenstoff zu verwenden, der mit dem Metall der Waschapparate leicht schädliche Metallseifen bildet, so daß die Wäsche beschmutzt wird, nimmt man die gegen Metalle völlig indifferenten gechlorten Derivate der Olefinkohlenwasserstoffe (Di-, Tri-, Perchloräthylen). **(D. R. P. 219 042.)**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 166** besteht das Waschmittel „Waschall" aus Hartparaffin, Natriumsuperoxyd, Borax und einer geringen Menge Seife.

Nach **D. R. P. 258 393** sollen die Mischungen aus Perboraten oder Peroxyden und Seifen haltbar werden, wenn man dem Gemenge z. B. aus 20 Tl. Borsäure, 13 Tl. Borax, 5 Tl. Natriumsuperoxyd, 5 Tl. Wasser und 7 Tl. Seife etwa 3 Tl. krystallisiertes Magnesiumchlorid oder dieselbe Menge des entsprechenden Strontium-, Barium- oder Zinksalzes zufügt.

Zur Herstellung eines Sauerstoffwaschmittels preßt man wasserfreie Soda und Natriumsuperoxyd mit der erforderlichen Menge wasserfreien Magnesiumchlorids in Formen. (**D. R. P. 316 753.**)

Waschpulver mit aktivem Sauerstoff, die zugleich beim Lösen in Wasser Ammoniak entwickeln, erhält man nach **Schwed. P. 36 986** durch Vermischen eines gewöhnlichen, z. B. aus Talkum und Soda bestehenden Waschpulvers mit Alkalisuperoxyd und Salmiak.

Zur Herstellung eines fettseifenartigen Wäschereipräparates emulsioniert man Vaselinöl bei Gegenwart von Wasser mit durch Alkalien oder alkalische Salze verdünntem Natrium- oder Wasserstoffsuperoxyd und setzt der Mischung zur Beförderung der gegenseitigen Berührung Alkohol zu. Es sollen sich so unter dem Einfluß des Sauerstoffes aus dem Vaselinöl Säuren bilden, die mit den gegenwärtigen Alkalien und dem überschüssigen Vaselinöl eine seifenähnliche, in Wasser leicht verteilbare Masse geben. Man mischt z. B. 250 ccm Vaselinöl, 50 g Krystallsoda, 20 g Pottasche, 20 g Natriumsuperoxyd und etwas Wasser, verrührt die dicke Paste mit 5 g Alkohol, setzt das Vaselinöl zu und erwärmt, jedoch nicht höher als 60°. (**D. R. P. 281 146.**)

Haltbare Desinfektions-, Wasch- und Bleichmittel erhält man nach **D. R. P. 331 720** aus Seifen, flüssigen oder festen Fett- oder Harzsäuren und hydratysiertem Alkalisuperoxyd. Die Produkte spalten dann während des Waschens mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd ab.

459. Perpräparate mit anorganischen Säuren (Salzen).

Nach **D. R. P. 193 559** vermischt man zur Herstellung eines, aktiven Sauerstoff enthaltenden, in kaltem Wasser wenig löslichen, auf Permanganat energisch einwirkenden Produktes 248 Tl. krystallisierter Borsäure mit 78 Tl. Natriumsuperoxyd in 2000 Tl. kaltem Wasser. Die klare Lösung wird von außen gekühlt, der auskrystallisierende Körper filtriert, mit Alkohol gewaschen, gepreßt und schließlich bei 50—60° getrocknet.

Nach **Ö. P. Anm. A. 6128/07** erhält man boraxhaltiges Natriumperborat durch Einwirkung von einem Molekül Natriumsuperoxyd auf 3 Moleküle in Wasser suspendierter Borsäure.

Zur Herstellung von nicht ätzenden, bei Zusatz von Alkalien langsam aktiven Sauerstoff entwickelnden Präparaten in Stücken oder in Pulverform, trägt man z. B. 10 Tl. Perborat in 20 Tl. 30grädiges Wasserglas ein, verdünnt mit 10 Tl. Wasser, gießt sofort in die Lösung von 2 Tl. 60grädige Schwefelsäure und 24 Tl. Wasser, rührt so lange, bis sich die Gallerte gebildet hat und überläßt das Präparat bei Zimmertemperatur unter 2—3maligem Durchrühren der Ruhe. Nach etwa 12 Stunden ist das Präparat gebrauchsfertig. Es besitzt nicht die Nachteile der Perboratseifen, die durch teilweise Oxydation und Zersetzung der Fettsäuren bald unbrauchbar werden, und unterscheidet sich vorteilhaft auch von den Kieselsäure-Alkalisuperoxydpräparaten dadurch, daß sich nicht nur große Stücke, sondern auch Pulver herstellen lassen, die den Seifenpulvern zugesetzt haltbar bleiben und den Sauerstoff langsam entwickeln. Die Salze der Persäure werden durch diesen Vorgang mit gallertartiger Kieselsäure umhüllt, die als Schutzschicht wirkt, die die Salze vor Zersetzung schützt und die Sauerstoffabgabe verlangsamt. (**D. R. P. 232 703.**)

Zur Herstellung einer Tonerde, Borsäure und aktiven Sauerstoff enthaltenden Verbindung läßt man Borsäure und Alkalien, bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd, auf Aluminiumsalzlösungen einwirken oder bringt letztere mit Superoxyd und Borsäure oder mit Alkaliborat und Wasserstoffsuperoxyd oder dieses mit Borsäure und Aluminaten in Wechselwirkung. Die einheitliche chemische Verbindung spaltet in wässeriger Lösung allmählich Tonerde und aktiven Sauerstoff ab und enthält überdies Borsäure, die die desinfizierende Wirkung des Produktes verstärkt. Es stellt ein nicht ätzendes, ungiftiges, weißes, in Wasser wenig lösliches Pulver dar, das vermöge der kolloidalen Tonerdelösung adstringierende und im übrigen die keimtötende Wirkung der sauerstoffabgebenden Präparate äußert. (**D. R. P. 235 050.**)

Solche Präparate erhält man ferner durch Erhitzen von Borax und Natriumsuperoxyd mit oder ohne Zusatz von Borsäure zum Schmelzen oder durch Auflösen von Natriumsuperoxyd in geschmolzenem Borax oder durch Verschmelzen von Borax mit Natriumperborat odor Perborax bei etwa 60—70°. Die mit wenig Wasser verdünnte Sehmelze erstarrt beim Erkalten und kann gemahlen werden. (**D. R. P. 236 881.**) Nach dem Zusatzpatent verschmilzt man Natriumperborat mit Krystallsoda, Natriumsulfat, -silicat, -phosphat mit oder ohne Zusatz von Wasser in wechselnden Mengenverhältnissen und erhält so ohne besonderen Verlust an aktiven Sauerstoff niedrigprozentige Präparate, wie sie von der Technik gewünscht werden, da in ihnen der Sauerstoff ökonomischer zur Wirkung gelangt. Man löst z. B. 30 kg Natriumperborat, 20 kg kieselsaures Natron und 10 kg Dinatriumphosphat in 5 kg Wasser. Die festwerdende Masse kann gemahlen werden, enthält 4,5% aktiven Sauerstoff und ist haltbar, weil die mitverwendeten Salze das Persalz mit einer schützenden Hülle überziehen. Nach dem weiteren Zusatzpatent verschmilzt man das Natriumsuperoxyd lediglich mit Borsäure unter Zusatz von Wasser oder wasserabgebenden Salzen (feuchtem Natriumsilicat) und verfährt ebenso bei der Verarbeitung des Natriumperborats, das man ebenfalls mit Borsäure unter evtl. Zusatz von ver-

dünnenden Salzen (Natriumsilicat, -sulfat, -carbonat) schmilzt. Da der Prozeß keine Krystallisation oder Trennung nötig macht, wie dies z. B. bei der Darstellung des Perborax der Fall ist, entstehen bei dem Verfahren keine nennenswerten Sauerstoffverluste. Man erhält so z. B. aus 6 Tl. 90proz. Natriumsuperoxyd und 15 Tl. krystallisierter Borsäure unter Zusatz von 15 Tl. feuchtem, kieselsaurem Natrium und 14 Tl. Dinatriumphosphat nach spontaner Temperaturerhöhung auf 60—70° und Verflüssigung nach dem Erkalten eine feste krystallisierte Masse, die zwar nur 2,5% aktiven Sauerstoff enthält, jedoch sehr beständig ist. **(D. R. P. 238 338 und 238 104.)**

Ferner kann man beim Verschmelzen von Salzen mit Natriumsuperoxyd, Borsäure oder Boraten, die als Zusatz genannten Salze ganz oder zum Teil durch Seifen ersetzen und gewinnt dann beim Abkühlen erstarrende, homogen bleibende und haltbare Sauerstoff-Seifenpräparate. So erhält man durch Vermischen z. B. von 20 kg Borsäure, je 7 kg Borax und festem Natriumsilicat, 22 kg Seifenpulver und 10 kg Wasser ein Produkt, das durch Hinzufügung von 50 kg technischem Natriumsuperoxyd unter spontaner Erwärmung rasch zusammenschmilzt und beim Abkühlen zu einem haltbaren, nicht ätzenden Produkte führt, das 1,4% aktiven Sauerstoff enthält. Die Wirkung der perborathaltigen Waschmittel wird durch den zugleich mit dem Wasserstoffsuperoxyd gebildeten Borax noch gesteigert. **(D. R. P. 250 331.)** Schließlich verwendet man statt der Seife die entsprechenden höheren Fettsäuren, mit denen man das Natriumsuperoxyd unter Zusatz von Borax oder Borsäure und Wasser verschmilzt. Man erhält so durch Abstumpfung des Alkalis des Natriumsuperoxydes durch die Borsäure, den Borax und die Fettsäure haltbare Seifen, die frei sind von Ätzwirkungen und 1,7% aktiven Sauerstoff enthalten. **(D. R. P. 254 210.)**

Zur Herstellung dauernd wirksamer perborathaltiger Bleichmittel verschmilzt man z. B. 100 Tl. Natriumperborat mit 5 Tl. festem oder gelöstem Natriumbisulfat rasch bei 55° und trocknet die stets lackmusalkalisch gehaltene Masse, wenn sie in Gegenwart von Wasser hergestellt wurde, an die Luft. Das Bleichmittel gibt den Sauerstoff erst bei höherer Temperatur, also während des eigentlichen Waschvorganges, kontinuierlich ab. **(D. R. P. 249 325.)**

Nach **D. R. P. 256 920** behandelt man 5 g Natriumperborat zur Gewinnung von Präparaten, die einen besonders hohen Gehalt an aktivem Sauerstoff enthalten, mit 23 g 30proz. Wasserstoffsuperoxyd, dunstet das Produkt im Vakuum ein oder läßt die Lösungen krystallisieren oder fällt sie durch Alkohol aus und erhält so Präparate, die 70—75% Wasserstoffsuperoxyd enthalten. In Mischung mit festen sauren Substanzen verlieren die Präparate ihre Hygroskopizität.

Haltbare Perboratmischungen, die ihrer Stabilität wegen für Bleich-, medizinische und Wäschereizwecke besonders verwendbar sind, erhält man nach **D. R. P. 250 262** aus Natriumperborat und Borax entweder durch trockenes Mischen oder gemeinsames Auskrystallisieren der Substanzen oder durch Mischen ihrer beiden Lösungen.

Das im Handel befindliche Waschmittel „Clarax" besteht nach den widersprechenden Analysen (vgl. **Seifens.-Ztg. 1908, Nr. 38, 49, 50** u. **52)** aus 20—23% Natriumperborat, 25—32% Borax und 31—55% pyrophosphorsaurem Natron. Jedenfalls liegt ein Gemenge von etwa 46% Perborat und 54% Pyrophosphat vor, dessen Zusammensetzung sich vielleicht während des Lagerns verändert. Es soll eine größere Bleichkraft besitzen als das Natriumperborat allein.

Um den Perboraten, die zum Waschen und Bleichen dienen, hohe Kochbeständigkeit zu verleihen, so daß sie ihren Sauerstoff erst bei höherer Temperatur abgeben, vermischt man 0,2 Tl. Natriumperborat nach **D. R. P. 271 155** mit 0,01 Tl. krystallisiertem Zinnchlorid und 200 Tl. Wasser und erhitzt auf 80—85°.

Über Herstellung eines an der Luft nicht zerfließenden Präparates, das seinem Gehalt von 6,5% aktivem Sauerstoff entsprechend, 13,8% mit Wasser frei werdendes Wasserstoffsuperoxyd enthält, siehe **D. R. P. 272 077.** Man mischt z. B. 100 Tl. Perborat mit 4 Mol. aqua unter guter Kühlung mit 27,5 Tl. Schwefelsäure (80,5% SO_3) und kann die nach 2—3 Tagen erhärtende, ursprünglich klebrige Masse dann pulvern. Sie enthält 8% aktiven Sauerstoff entsprechend 17% Wasserstoffsuperoxyd. Ein etwas weniger haltiges Produkt gewinnt man aus 100 Tl. Perborat im innigen Gemenge mit 10 Tl. Soda und 33,5 Tl. derselben Schwefelsäure, und ein Produkt, das 10% aktiven Sauerstoff = 21,2% Wasserstoffsuperoxyd enthält, aus 100 Tl. Perborat (2 aq) und 35 Tl. 85proz. Phosphorsäure.

Textilseifen.

460. Literatur und Allgemeines. Textilseifenrohstoffe.

Siehe auch den Abschnitt Textilöle **[391]** und Gewebereinigung **Bd. II [340]**.

Walland, H., Kenntnis der Wasch-, Bleich- und Appreturmittel. Berlin 1913. Joclet, V., Die Kunst- und Feinwäscherei in ihrem ganzen Umfange, die chemische Wäsche, die Fleckenreinigungskunst, Kunstwäscherei, die Strohhutbleicherei und -kleinfärberei usw. Wien und Leipzig 1921.

Über die Beziehungen zwischen der Textil- und der Fettindustrie, also die Verwendung von Fettemulsionen, Seifen, Paraffin, Ölen usw. während der mechanischen Verarbeitung der Textilmaterialien, ihrer Reinigung, Wäscherei und Bleicherei, Färberei und Druckerei siehe **F. Erban, Chem.-Ztg. 1911, 701, 718.**

Über die Zusammensetzung der Textilseifen, die mindestens 62% Fettsäure und höchstens 0,6%, besser jedoch gar keine unverseiften oder unverseifbaren Stoffe enthalten sollen, siehe das kurze Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1985.** Textilseifen werden fast ausschließlich unter Garantie des Fettsäuregehaltes gekauft.

In **Monatsschr. f. Textilind. 28, 20** behandelt **A. Kramer** eingehend die für die verschiedenen Prozesse benötigten Seifenarten und weist auf die Methoden ihrer chemischen Untersuchung hin.

Textilseifen müssen neutral (für Seidenfärberei) oder alkalisch und geruchlos sein und ein günstiges Schlichteverhältnis zeigen. Neuerdings werden gute, stearinhaltige bzw. aus festen Fetten hergestellte Kaliseifen den aus ölsaurem Natron hergestellten Riegelseifen vorgezogen. Sie sollen in der 8—10fachen Menge Wasser gelöst eine gallertartige bis halbfeste Masse, die Schlichte, geben.

In der Wollindustrie dienen Textilseifen zum Entschweißen der Wolle, zum Waschen der rohen Wolle, zu ihrer Entfettung vor dem Färben oder Bleichen, zum Waschen und Entfetten der gewebten Stücke und schließlich zum Walken. In der Seidenindustrie dienen sie zum Entbasten der Rohseide, und beim Färben der Seide, in der Baumwollindustrie werden sie in erster Linie bei den Manipulationen zur chemischen Veredlung der Faser benutzt. Die für jeden Verwendungszweck verschiedenen Produkte werden aus Olein, Olivenöl, Baumwollsamenöl, Palmöl, Talg oder Cocosöl erzeugt. Man erhält besonders aus Ölsäure Seifen von hervorragend reinigender Wirkung und aus stearinhaltigen Talgseifen wertvolle Hilfsmittel für den Walkprozeß.

Als Ersatzstoffe für die Oleine dienen die durch Zersetzung der Soapstocks gewonnenen oder die Cottonölsäuren, für Talg Knochen-, Leim- und dunkle Tierfette. Je nach der Fasergattung verwendet man z. B. in der Seiden- und Tuchfärberei Talgkernseife, Oliven- oder Sulfuröl, für gewöhnliche Textilfabrikate (Filze), auch Tran- und Wollfettsäuren als Rohmaterial. Unter den Textilkaliseifen treten die Aachen-Eupener Ökonomieseife und die gekörnte Oleinseife immer mehr hervor. **(Seifens.-Ztg. 38, 141 u. 162.)**

Der Zusatz von Ölsäure zu Textilseifen führt zu Produkten, die an der Luft vergilben, und es wird daher in **F. P. 448 490** empfohlen, als Fettsäure Stearin-, Palmitin- oder Margarinsäure zu verwenden und die Verseifung im Autoklaven mit Ammoniak unter Zusatz von Boraten, Perboraten oder anderen Salzen zu bewirken.

Als Textilschmierseife, die möglichst hohen Fettgehalt zeigen und keine Füllung enthalten soll, eignet sich besonders die Naturkernseife aus Sulfurolivenöl, Knochenfett und Abdeckereifett, als Ersatz für Olein und Talg. Wenn die grüne Farbe des Sulforöles stören sollte, bleicht man es mittels Luft und Hitze oder chemisch mit Kaliumbichromat und Salzsäure. Das dunkelgelbe bis braune Öl läßt sich dann mit Kalilauge und etwas Pottasche sehr leicht verseifen. Aus denselben Ersatzmaterialien wurden während des Krieges auch glatte Textilschmierseifen hergestellt. **(Seifens.-Ztg. 42, 235.)**

Diese leichtlöslichen, neutralen, dicht schäumenden Produkte, die den Schmutz rasch lösen sollen, werden am besten in der Weise hergestellt, daß man die freien Fettsäuren mit Pottasche verseift und dann erst die Ätzlauge zugibt. Gefüllt sollen solche Seifen nicht werden, namentlich soll man jeden Harzzusatz vermeiden, da die Textilseifen sonst klebrige Eigenschaften erhalten. **(Seifens.-Ztg. 1908, 911.)**

Bei der Herstellung der Textilseifen ist zu berücksichtigen, daß unter den Fettsäuren die Stearinsäure das walkende oder filzende, die Ölsäure das waschende oder reinigende Element darstellt. Es wäre demnach einfach die Seifen nach ihrem Verwendungszweck aus den passenden Gemengen dieser in ihrer Wirksamkeit erkannten Bestandteile zu erzeugen, wenn die mit Talgseifen gewalkten Waren nicht den Nachteil hätten, mit hartem Wasser nur schwer auswaschbar zu sein, so daß sie nach dem Walken mit einer Oleinseife behandelt werden müßten, da erfahrungsgemäß einzig und allein die Ölsäure imstande ist Kalk- und Eisenseifen zu lösen. Wenn demnach keine starke Walke erforderlich ist, so sollte die Talgseife einen angemessenen Zusatzteil Oleinseife enthalten, die ihrerseits überwiegen soll, wenn Kammgarne behandelt werden sollen. Die Oleinseife gewinnt man am besten durch Verseifung des durch einfaches Auspressen gewonnenen Oleins. **(R. A. Clogher, Seifens.-Ztg. 37, 855.)**

In **Seifens.-Ztg. 1918, 174** empfiehlt **M. Welwart** bei Herstellung seifenartiger Appreturmittel die erforderliche Seife während der Herstellung des Appreturmittels selbst zu erzeugen, da die Ware dadurch ansehnlicher wird und die Füllmaterialien sich nicht absetzen.

Um die Wirkung der Seifen bei der Entfernung von Flecken aus Geweben zu unterstützen, werden diesen Seifen verschiedene Stoffe, wie Ochsengalle, Terpentinöl und ähnliches beigefügt, und man erhält dann Fleckseifen, die unter verschiedenen Namen in Handel kommen. **(Bd. II [342].)**

Die Analoga der hydrierten Naphthaline **[129]** in der Phenolreihe sind die Hexaline, die sich durch besonders hohes Emulsionsvermögen, namentlich in Verbindung mit Seifenkörpern, auszeichnen. Diese Hexalinseifen, die den Wachsalkoholen gleichen, bilden, mit einer leichtlöslichen Seifenbasis vereinigt, einen beachtenswerten Türkischrotölersatz, wenn man sie wie die Ricinusseifen sulfiert. Die flüssigen und festen Hexalinseifen nehmen ferner große Mengen von Terpentinöl oder anderen Kohlenwasserstoff auf und eignen sich darum besonders als Textilwaschseifen. Nähere Angaben bringt Schrauth in **Seifens.-Ztg. 1921, 795 ff.**

461. Verschiedene Textilseifen. Sauere Seife.

Unter dem Namen Bleichseife kam früher ein Wasch- und Bleichmittel für Strohhüte, Woll- und Seidenstoffe in den Handel, das durch Vermischen von Seifenleim mit 20% Natriumsulfit erzeugt wurde. Zur Anwendung wurden die zu reinigenden Hüte oder Stoffe in wässerigem Ammoniak eingeweicht, mit der 10proz. Lösung jener Seife gewaschen, ohne Spülen in 5proz. Salzsäure eingelegt und nach genügender Bleichung gewaschen und getrocknet. **(Dingl. Journ. 171, 318.)**

Die Herstellung einer Fleckseife mit 10% Thiosulfatgehalt ist in **Ber. 1871, 683** beschrieben.

Zur Herstellung einer Fleck- und Bleichseife verreibt man Natronkernseife mit 25% Kochsalz und etwas Ammoniak zu einer Gallerte, die man zum Gebrauch in 8 Tl. warmem Wasser löst. In dieser Seifenlösung wurden die zu bleichenden Gegenstände mit einer Bürste gewaschen, hierauf noch in mit Salzsäure angesäuertes Wasser (25 Tl. Wasser, $1^1/_2$ Tl. Salzsäure) gebracht, und darin 2 Stunden liegen gelassen, hierauf mit frischem, kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. **(Dingl. Journ. 191, 506.)**

Die Herstellung einer Wollwaschseife durch mehrtägiges Stehenlassen einer Mischung von 90 Tl. Baumwollsamenöl und 9 Tl. Talg mit einer Lösung von 22,5 Tl. Ätzkali (nicht Ätznatron) in 40 Tl. Wasser ist in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1886, 987** beschrieben.

Für Wollwäschereien eignet sich jedes Seifenpulver, das aus nicht trocknenden Ölen oder Fetten ohne Zusatz von Harz und Wasserglas erzeugt wird. Man mischt z. B. nach **Seifens.-Ztg. 1911, 484** gemahlene Talgkernseife mit gepulverter Krystallsoda oder stellt aus Talg, Knochenfett, Olein usw. einen Seifenleim her, in den man calcinierte Soda einkrückt.

In **Seifenfabr. 1885, 229** bringt **Eichbaum** eine eingehende Beschreibung der Herstellung von Talg-, Olein-, Olivenöl- und Walkfettkernseife, ferner werden über Schmierseifen zu Walkzwecken, z. B. die Herstellung einer Elainschmierseife aus 5 Tl. Kammfett, 1—2 Tl. Olein und 4 Tl. flüssigem Öl, die man mit 22grädiger Lauge verseift, Angaben gemacht. Diese Seifen werden im Aussehen wesentlich verbessert, wenn man nicht reine Pottaschelauge verwendet, sondern diese zusammen mit 20% Soda verarbeitet.

Zur Herstellung von Textilseife verseift man nach **F. Eichbaum, Seifens.-Ztg. 1892, 750** 575 kg Talg und 175 kg Kammfett mit 15grädiger Lauge, siedet den klaren Seifenleim schaumfrei, verbindet mit 350 kg 24grädiger Natronlauge, 88 kg 30grädiger Kalilauge und 400 kg Palmkernöl und versetzt den Leim mit 350 kg Cocosöl und der entsprechenden Menge 25grädiger Ätznatronlauge. Nach dem Abrichten wird gesotten bis der Schaum verschwunden ist, worauf man zur Kaustizitätsreduktion 30proz. Pottaschelösung, Chlorkalium und Krystallsoda zusetzt; dann kürzt man mit starkem Salzwasser, überläßt einige Zeit der Ruhe und formt. Außer dem mit Olein auszusiedendem Leimkern, der zum nächsten Sude weiter verwandt wird, erhält man so für 50 kg Ansatz, 57 kg bester Kernseife an Ausbeute.

Die in der Textilindustrie als Reinigungs- und Farbenfixiermittel viel verwendete Schmittsche Patentseife mit einem Fettgehalt von 48% und einer Füllung von 40% Wasserglas und Natriumaluminat wird nach **D. R. P. 196 393** (vgl. **D. R. P. 214 555)** aus Fett, Öl oder Harz auf halbwarmem Wege hergestellt.

O. Scheurer und **G. Schaeffer** schlugen vor, die Marseiller Seife speziell für Druckereizwecke durch Oleinseife zu ersetzen, die in den Druckereien selbst herzustellen wäre. Es genügt, zu diesem Zweck 100 Tl. Ölsäure, 46 Tl. Ätznatron von 36° Bé und 200 Tl. Wasser 12 Stunden bei gewöhnlichem Druck oder 2 Stunden bei 1,5 Atm. zu verkochen. **(Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1882, 1000.)**

In **D. R. P. 95 692** wird empfohlen die Seife zum Waschen bedruckter Gewebe durch eine Lösung von 1 kg Phenol oder Kresol oder Anilin in 40 hl Wasser zu ersetzen und diese Waschflüssigkeit, die der Wirkung nach etwa 16 kg Seife entspricht, mit oder ohne Seife, bei Gegenwart oder Abwesenheit der zur Präparation der Gewebe dienenden Fettbeizen zu verwenden.

Über Herstellung von 10% Bienen- oder Pflanzenwachs enthaltender Seife für Appreturzwecke siehe **Polyt. Zentr.-Bl. 1857, 418.**

Die Herstellung einer Wachsseife (5—10% Wachsgehalt), die sich besonders zum Reinigen und Steifen von Spitzen und Musselines eignet, beschreibt **W. Clayton** in **Polyt. Zentr.-Bl. 1857, 413.**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 424** wird eine Cremeseife für Gardinen und Spitzen erhalten, wenn man 10 kg einer weißen Kernseife mit einer Lösung von 50 g Chrysoidingelb in 2 kg 15grädiger Pottaschelösung versetzt.

Zur Herstellung einer für die Papier- und Textilindustrie geeigneten Silicatseife verknetet man z. B. 5 Tl. Harzmehl mit 120 Tl. oder mehr, jedenfalls so viel 38grädiger Wasserglaslösung, daß Kieselsäure nicht ausfällt, bis zur in der Kälte vor sich gehenden völligen Verseifung. Die klare, wässerige Lösung der Seife kann direkt dem Holländer oder dem zu appretierenden Gewebe zugeführt oder mit Kaolin, Talkum u. dgl. gefüllt und dann erst als Leimungs- und nun zugleich Beschwerungsmittel verwandt werden. Die Ausfällung der Harzsilicatseife erfolgt schließlich durch Zusatz von Säuren oder saurer Salze. **(D. R. P. 320 829.)** — Vgl. auch **Bd. II [314]** u. **Bd. II [135].**

Zur Herstellung saurer Seife verseift man Ölsäure bei 50—60° mit konzentrierter Lauge, fügt weiter auf je 100 kg der verseiften Ölsäure noch 17 kg freie Ölsäure zu und erhält so eine

dicke honigartige Masse, die sich in warmem Wasser klar löst, aus neutralem und saurem Alkalioleat bestehen soll und bis zu 10,3% Säuregehalt aufweist. **(Hilde, Seifenfabr. 1905, 1071.)**

Wasserfreies, saures Alkalioleat, das auf 2 Mol. Ölsäure 1 Mol. Alkali enthält, löst sich in siedendem Benzin und scheidet sich beim Erkalten gallertig ab. Schüttelt man diese Gallerte mit kleinen Wassermengen, so löst sie sich allmählich, und man erhält bei einem bestimmten Wassergehalt eine klare Lösung, die bei weiterem Wasserzusatz sich nicht emulgiert, sondern das Wasser abstößt. Jener Punkt ist erreicht, wenn etwa 12% des Oleatgewichtes an Wasser zugegeben sind. Man erhitzt z. B. nach **D. R. P. 92 017** zur Herstellung dieser Saponoleine 40 kg Marseiller Seife mit einem Wassergehalt von 25% und 28 kg Olein bis eine klare Lösung entstanden ist. Oder man kann auch 56 kg Olein mit 21 kg 30grädiger Kalilauge während 2—3 Stunden verseifen, oder man kann schließlich zu einer Lösung von 80 kg Marseiller Seife von 25% Wassergehalt in 160 l Wasser allmählich 10 kg Salzsäure von 23° Bé und 10 kg Kochsalz zusetzen. Nach mehrstündigem Erhitzen scheidet sich die saure Seife an der Oberfläche ab.

Zur Bereitung von Textilzwecken dienenden Metallseiseifenlösungen, die als blaßgelbe sirupöse, bei 30—45° dünnflüssige Öle bei Gegenwart freier Säuren dicke Emulsionen bilden, verwendet man freies Sulfolein und freie Sulforicinusölsäure als Lösungsmittel für die trockenen Metallseifenpulver von Art der Aluminium- und Chromoleate. **(D. R. P. 339 009.)**

462. Walkseifen.

In **Seifens.-Ztg. 1911, 207** gibt **Welwart** eine Zusammenstellung über Walkseifen. Es sind dies Schmierseifen von halbharter Beschaffenheit mit ca. 62% Fettgehalt. Eine neutrale Walkseife erhält man durch Verseifen von 30 kg Olein mit einer Lösung von 10—12,5 kg calcinierter Soda in 350—400 l Wasser. Eine alkalische Walkseife erhält man durch Emulgieren und folgendes Verseifen von 5 kg Olein mit einer Lösung von 3—5 kg Soda und 0,3—2 l Ammoniak in 50—100 l heißem Wasser.

Über Herstellung einer Walkseife aus 200 kg Talg, 750 kg Kammfett, 450 kg Leinöl und 600 kg 20grädiger Lauge siehe **F. Eichbaum, Seifens.-Ztg. 1888, 121** und **Seifens.-Ztg. 1885, 229.** Vgl. die Arbeit von **Th. Morawski** und **H. Denski, Dingl. Journ. 257, 530** über die Beurteilung dieser Walkseifen.

Eine Walkkernseife wird nach **Seifens.-Ztg. 1911, 628** aus einem Ansatz von 500 kg Destillatolein, 500 kg Walkfett und 500 kg Knochenfett hergestellt. Das Olein wird auf die 25—32grädige siedende Lauge gebracht, dann verseift man Walkfett und Knochenfett, richtet die Seife kräftig ab und salzt aus.

Neutrale Walkseife: 10—12,5 kg calcinierte Soda in kochendem Wasser lösen und damit 30 kg Olein unter allmählichem Zusatz von 350—400 l Wasser verseifen. — Alkalische Walkseifen erhält man entweder durch Emulgieren von 5 kg Olein mit 50—100 l heißem Wasser und Verseifen mit 3 kg Soda und 2 l Ammoniak oder 0,3 l Ammoniak und 3 kg Soda. **(Färberztg. 1899, 416.)**

Menzier empfahl zum Walken auf kaltem Wege hergestellte Seifen und gab dazu folgende Vorschrift: Weiche Seifen erhält man indem man 25 kg Ätznatron 80 proz. in 25 l Wasser löst und bei 26° C 100 kg Olivenöl einrührt, wobei man das Rühren fortsetzt, bis die Mischung vollkommen homogen geworden ist. Hierauf läßt man sie an einem warmen Ort 1—2 Tage stehen, wobei unter spontaner Erhitzung die Verseifung eintritt. Die erhaltene Seife ist fast neutral; will man alkalische Seifen, so reduziert man die Ölmenge auf 90 kg. Die in Amerika zur Walke verwendeten harten Seifen gewinnt man durch Verseifung von 75 kg Talg mit 3 kg Ätznatron und 4 kg Pottasche, gelöst in 20 l Wasser. **(Österr. Woll.- u. Lein.-Ind. 1893, 401 u. 576.)**

In **Österr. Woll.- u. Lein.-Ind. 1893, 880** findet sich folgende Vorschrift zur Herstellung einer flüssigen Oleinseife zum Walken: Man bringt in einen heizbaren Kessel oder Bottich 50 kg Olein und 200 l Wasser, erhitzt zum Kochen und setzt vorsichtig unter Rühren so lange Natronlauge von 18—20° Bé zu, bis die Masse braun und dickflüssig wird. Bringt man nun einen Tropfen auf eine Glasplatte, so zeigt Erstarren zu einer salbenartigen Masse die richtige Verseifung an; bildet sich um den Tropfen ein durchscheinender Fettring, so ist noch Olein im Überschuß; bleibt der Tropfen trüb, so ist zu viel Lauge vorhanden. Die fertige Seife kann nach dem Abkühlen sofort mit Wasser verdünnt und zum Walken stückfärbiger Waren benutzt werden. Für wollfärbige Waren wird folgende Seife geeigneter bezeichnet: Man bereitet durch Mischen von 20 kg Pottasche in 150 l Wasser gelöst mit 12,5 kg gebranntem Kalk, in 150 l Wasser aufgeschlämmt. eine Kalilauge, der man nach dem Klären 2—5 kg calcinierte Soda zugibt, setzt dann 100 kg Olein zu und verkocht 2—3 Stunden, bis die Masse gleichmäßig braun erscheint. Zum Gebrauch wird dann mit heißem Wasser verdünnt.

Billige dunkle Walkseifen werden aus einem Gemisch von 1500 kg Walkfettolein, 500 kg Benzinknochenfett und 500 kg Palmkernöl hergestellt. **(Zeitschr. f. ges. Textilind. 1902/03, 80.)**

Nach **D. R. P. 284 694** verwendet man zum Walken von ca. 120 kg schwerem Paletotstoff 2 kg Walkseife (64% Fettgehalt), 3 kg calcinierte Soda und 0,400 kg Diastafor extra stark **(Bd. II [509])**, gelöst in 140 l lauem Wasser.

Nach **D. R. P. 306 796** werden an Stelle des Oleins die sauren Ester der Phthalsäure (z. B. Phthalsäuremonoäthylester) verwandt, die sich mit Wasser leicht zu einer milchigen

Substanz mischen lassen und der Faser ein fettiges, geschmeidiges Äußere verleihen. Sie lassen sich schon in der Kälte mit Ammoniak oder Soda verseifen. Aus den Waschwässern setzt sich durch Absättigen mit einer Säure wie z. B. Salzsäure das Ausgangsprodukt wieder als Öl ab. Die neuen Mittel können für sich allein unverdünnt oder in wässeriger Suspension sowie auch in Mischung mit Ölen oder anderen Spinn- oder Schmälzmitteln benutzt werden.

Als Walkmittel kann auch Saponin in wässerig alkalischer Lösung unter evtl. Zusatz von Alkohol dienen. Man kann es in dieser Form auch anderen Walkmitteln oder Walkölen zusetzen **(D. R. P. 314 167.)**

Die zur Entfernung des Spicköles neuerdings in den Handel gebrachten Wasch- bzw. Walkpräparate bestehen im wesentlichen aus nach besonderen Methoden zusammengesetzten Seifen bzw. seifenartigen Verbindungen. Außer Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen finden auch Tri- und Pentachloräthan Verwendung. Solche Mittel sind z. B. Tetrapol, Verapol, Pertürkol, Walkit, Percosal, Prosapol, Elektron, Filzit u. a. Näheres über diese Walkmittel siehe **Das deutsche Wollengewerbe 1917, 521.**

463. Trockenwäsche, Hilfsmittel. — Benzin entwässern, reinigen, denaturieren.

Allgemein reinigt man Stoffe oder Gewebe dann mit flüchtigen Lösungsmitteln, wenn Wasser zu Schrumpfungen, Form- oder Farbenveränderungen des Gewebes führt. Hauptsächlich benützen die chemischen Wäschereien heute noch Erdölbenzin und Solventnaphtha, da die Halogenkohlenwasserstoffe von Art des „Tetra“ oder des Trichloräthylens zu teuer sind, schädliche Dämpfe entwickeln und trotz aller Gegenmaßnahmen bei Gegenwart von Wasser bei höherer Temperatur Metalle angreifen. **[341], [465].** Den genannten Lösungsmitteln setzt man zur Erhöhung der Wasseraufnahmefähigkeit Benzinseife, Öle oder Alkohol zu.

Das wichtigste Hilfsmittel der sog. chemischen Reinigungsmethoden ist das Benzin. Es ist leicht zugänglich und erfüllt die Anforderung leicht Fett- und Schmutzstoffe zu lösen. Sein schwerwiegendster Nachteil ist seine leichte Entzündbarkeit, die zumeist durch Funkenbildung, ihrerseits eine Folge der elektrischen Erregbarkeit des Benzins, hervorgerufen wird. Die Mittel zur Herabsetzung der Entflammbarkeit des Benzins sind daher in erster Linie Stoffe, die den Ausgleich der elektrischen Spannungsunterschiede hervorbringen. Verdünnungsmittel haben wenig Wert. So hört z. B. die Entflammbarkeit des Benzins in Mischung mit schwerverbrennlichen Kohlenwasserstoffen erst auf, wenn man ein Mischungsverhältnis von 9 Vol.-Tl. Tetrachlorkohlenstoff und 1 Vol.-Tl. Benzin wählt. **(Brodtmann, Pharm. Ztg. 1905, 706.)**

Zum ersten Male wandte **Calvert, Dingl. Journ. 134, 310,** vgl. **Bussy, Dingl. Journ. 1851, IV, 307,** das Benzin als Fleckenreinigungsmittel an, **Calvert** schlug auch vor, eine Paste aus 1 Tl. Wachs, 1 Tl. Harz und 2 Tl. Benzin zum Reinigen von Möbeln zu verwenden.

Über die Entzündung des Benzins und Verhütung von Benzinbränden in chemischen Wäschereien, besonders durch gute Erdung der Apparate, siehe **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1909, 291.**

Zur Verhütung der Selbstentzündung von Benzin und ähnlichen Kohlenwasserstoffen setzt man ihnen nach **D. R. P. 83 048** ölsaure Magnesia („Antibenzinpyrin“) zu, um die Erregung von Reibungselektrizität zu verhindern. Eine solche Magnesiaseife, von der etwa 0,1% (wasserfreies Präparat) zugegeben werden, erhält man durch Erhitzen von 2 kg kohlensaurer Magnesia mit 3,2 kg Ölsäure bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung.

Dieses sog. Richterol (ölsaure Magnesia) eignet sich zur Herabsetzung der elektrischen Erregbarkeit von Benzin für Wäschereibetriebe nach **D. Holde** sehr gut, während man für Motoren in noch einfacherer Weise durch Vermischen des Benzins mit 4 Vol.-% 96,5 proz. Alkohol oder 0,1 Vol.-% Essigsäure, seine spezifische Leitfähigkeit wesentlich zu erhöhen vermag und so die gefährlichen, zur Funkenbildung führenden Spannungen beseitigt. **(Ber. 47, 3239.)**

Die grundlegende Arbeit von **M. M. Richter** über die Selbstentzündung des Benzins in chemischen Wäschereien findet sich in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 218.**

Es wurde auch vorgeschlagen, während der Trockenwäsche in die das Reinigungsgut und Lösungsmittel enthaltenden Kessel Ammoniak als Schutzgas einzuleiten. Dieses verhindert nicht nur die Entstehung explosiver Gemische, sondern übt gleichzeitig auch reinigende Wirkung aus. **(D. R. P. 218 777.)**

Über die Lagerung von Benzin und feuergefährlichen Flüssigkeiten siehe die Ausführungen von **Th. Rosenthal** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 289.**

Das Benzol ist wegen seiner geringen elektrischen Erregbarkeit und damit im Zusammenhang wegen seiner geringen Feuergefährlichkeit dem Benzin als Lösungsmittel und als Betriebsstoff vorzuziehen. Für letzteren Verwendungszweck ist jedenfalls der Zusatz von ölsauren Salzen zur Herabsetzung der Feuergefährlichkeit nicht zu empfehlen. **(K. Dieterich, Autotechn. 9, Nr. 1, 15.)**

Alle sonstigen Fett- und Schmutzlösungsmittel der Trockenwäsche sind halogenisierte Kohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen usw., die etwa das Lösungsvermögen des Benzins und Benzols erreichen, dagegen zum Teil giftig sind, zum Teil nur in nichteisernen Apparaten zur Anwendung gelangen können. Zur Anwendung gelangen diese Lösungsmittel für sich allein oder in Emulsion mit Fettkörpern **[395]** bzw. als Seifen. So ist z. B. Tetrapol eine Lösung von Monopolseife in Tetrachlorkohlenstoff; Pertürkol enthält 18—23% Fett, 14% Tri- und Perchloräthylen; Verapol ist ein ähnliches Präparat.

Zur Reinigung von Gewebestoffen kann man auch die nach [461] erhaltenen Saponoleine verwenden oder man benützt die Lösungen dieser sauren Seifen in flüchtigen Kohlenwasserstoffen wie Benzin, Erdöl, Tetrachlorkohlenstoff usw. Diese sauren Oleate des Ammoniaks erhöhen nicht nur als Seifen die Waschwirkung des Benzins, sondern vermindern auch die Explosionsgefahr. In ähnlicher Weise dürften auch Naphthensäuren im Gemenge mit Benzin oder seinen nicht brennbaren Ersatzstoffen (besonders Trichloräthylen) wirken. **(R. Wegener, Seifens.-Ztg. 1917, 233, 257 u. 293.)**

Zum Entwässern von durch Destillation mit direktem Dampf wasserhaltig gewordenem Benzin, unter gleichzeitiger Sättigung mit gasförmigem Ammoniak, läßt man das Destillat nach Durchleitung durch mehrere feine Siebe in ein Gemisch von Ätznatron und Ammoniumsalz strömen und erhält so ein für Zwecke der Trockenwäscherei und chemischen Reinigungsindustrie besonders geeignetes Produkt. **(D. R. P. 228 260.)**

Um Schmutzbenzin aus Wäschereien (oder auch Benzol) zu reinigen und zu entfärben, filtriert man das Benzin durch eines der üblichen Klärmittel (Walk-, Florida-, Kiesel-, Infusorienerde oder Tone), dem man Farblacke oder Stoffe zusetzt, die schwerlösliche Salze zu bilden vermögen, also z. B. Alaun oder Erdalkalisalze oder die entsprechenden Oxyde. Dadurch werden die die Verunreinigung des Waschmittels hervorrufenden Farbstoffe unlöslich abgeschieden und zugleich wird die mechanische Abscheidung der anderen Verunreinigungen begünstigt. Zur Auffrischung der Filtermasse befreit man sie durch das Wasserverdrängungsverfahren zunächst von dem noch in ihr vorhandenen Benzin oder Benzol, trocknet und glüht die Masse. **(D. R. P. 262 154.)**

Das Verfahren des **D. R. P. 255 536,** Zus. zu **240 760:** Reinigung von flüssigen Kohlenwasserstoffen insbesondere des Leuchtpetroleums ist auch zur Benzinreinigung geeignet. Man behandelt 100 l des Benzins mit 0,5 l einer 20 proz. Natronlauge und sodann mit 2,5—3 kg aktiver Kohle.

Um Benzin zu reinigen, verfährt man nach **L. Ernö, Chem.-Ztg. 1907, 356** in der Weise, daß man es nach mehrtägigem Stehen von dem abgesetzten Schmutz und Metallstaub vorsichtig abzieht und innig mit 5% 66grädiger Schwefelsäure verrührt, die man am anderen Tage mit überschüssiger (etwa 5%) 30grädiger Natronlauge neutralisiert. Man läßt die Flüssigkeit nach gutem Verrühren 24 Stunden stehen, wäscht das Benzin wiederholt mit Wasser, bis es neutral reagiert, filtriert dann über Knochenkohle oder Aluminium-Magnesium-Hydrosilicat und erhält so die Extraktionsbenzine, von denen zwischen 80 und 100° etwa 90% überdestillieren, in völlig reiner Form zurück.

Zur Denaturierung von Benzin (um es für Beleuchtungszwecke untauglich zu machen, ohne ihm seine Verwendbarkeit als Lösungs- oder Extraktionsmittel oder als Triebmittel für Benzinmotoren zu nehmen), wird in **D. R. P. 72 959** vorgeschlagen, es mit Leinölfirnis zu mischen.

464. Benzinlösliche und Benzin-(Kohlenwasserstoff-, Hydrokohlenwasserstoff-)seifen.

Die Art der Anwendung von Lösungsmittel enthaltenden Seifen, besonders ihre Verwendung bei der Hauswäsche, bespricht **J. Horowitz** in **Öl- u. Fettind. 1, 288.**

Über Benzinseife siehe ferner **R. Wegener, Seife 1917, Nr. 19, 21 u. 22.**

Eine Vorrichtung zur Herstellung komprimierter mit flüchtigen Stoffen vermengter Seife ist in **D. R. P. 160 560** und **167 412** beschrieben.

Zur Herstellung flüssiger Seifen, die mit organischen Lösungsmitteln (Äther, Ligroin, Benzol, Benzin, Schwefelkohlenstoff usw.) in jedem Verhältnisse mischbar sind, verseift man nach **A. P. 895 477** 100 Tl. Mais- oder Leinöl und 62 Tl. Brennspiritus im luftdicht verschlossenen Rührgefäß bei gewöhnlicher Temperatur mit 37 Tl. 50proz. Kalilauge. Die sich von selbst stark erhitzende Masse bleibt 24 Stunden stehen und ist dann mit den Lösungsmitteln mischbar; die Lösungen geben mit Wasser feine beständige Emulsionen.

Nach **A. P. 954 486** wird eine in Benzin lösliche, als Waschmittel für Gewebe, Teppiche usw. besonders geeignete Seifenlösung hergestellt durch Verseifen von 47 Tl. Olein mit 20 Tl. 25proz. Ammoniak, 9 Tl. Alkohol und 24 Tl. Wasser in der Siedehitze, oder man verrührt einfacher 566 kg Olein mit 68 kg Salmiakgeist (0,91) bis sich eine Probe klar in Benzin löst. **(Seifens.-Ztg. 1911, 483.)**

Eine in Benzin lösliche sog. Benzinseife, die man dem Trockenfärbebad von Pelzen zusetzt, erhält man durch Mischen von 5 g Spiritus, 10 g Olein und 5 g hochprozentigem Wasserstoffsuperoxyd mit 1 l eines verseiften Gemenges von 13 kg Olein, 1 kg Ätzkali und 6 l Spiritus. Man setzt dem Vorbereitungsbade für je 12 Kaninfelle $^1/_2$ l und dem Färbebade, nachdem die Ware 1 Stunde in ihm gelegen war, 0,75—1 l dieser Seife zu. **(D. R. P. 266 515.)**

Von diesen Benzinseifen genügt im allgemeinen ein Zusatz von 200 g auf 100 kg Benzin, um ihm die Selbstentzündlichkeit zu nehmen. Siehe das vorstehende Kapitel: „Richterol“.

Es ist wichtig, daß man bei Herstellung benzinhaltiger Seifen hochsiedendes Benzin verwendet, da sich die niedrig siedenden Benzine während des Prozesses in hohem Maße ver-

flüchtigen. Ferner muß man das Benzin z. B. 150 kg zuerst in eine abgekühlte Schmelze von 20 kg Olein und 13 kg Harz eintragen, worauf man 12 kg 40grädige Ätznatronlauge und 12 kg denaturierten Spiritus zugibt, da das Benzin in dieser Form von der fertigen Kernseife oder der auf halbwarmem Wege bereiteten Seife am besten aufgenommen wird. **(Seifens.-Ztg. 1912, 1364.)**

Wie zur Papierleimung, so soll sich das Aluminiumpalmitat nach **K. Lieber, Dingl. Journ. 246, 155** als basisches Salz in hervorragendem Maße dazu eignen, ätherische, fette oder mineralische Öle zu verdicken. 20 Tl. Benzin werden beispielsweise mit 1 Tl. basischem Aluminiumpalmitat bei gewöhnlicher Temperatur verrührt, bis die Lösung dickflüssig ist. Dieser Eigenschaft wegen kann es in der Schmiermittelfabrikation und für die chemische Wäsche, für letztere auch deshalb, weil es die Flüchtigkeit und Feuergefährlichkeit des Benzins herabsetzt, größere Bedeutung erlangen.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 1308** wird eine feste Benzinseife hergestellt durch Verseifen von 500 g Olein mit 130—140 kg 33grädiger Ätzkalilauge bei 60°, worauf man die nötige Benzinmenge zusetzt. Eine flüssige Benzinseife erhält man durch Mischen von 50 kg Olein, 70 kg Spiritus und 10 kg Benzin mit $12^1/_2$ kg 25proz. Ammoniaklösung und 20 kg Wasser in der Kälte.

Nach **E. P. 23 013/1909** werden harte Seifen mit Kohlenwasserstoffgehalt (Soliferseifen) in der Weise hergestellt, dass man in starke Ätznatronlauge Cocos- oder Palmkernöl einträgt, dem man in der Kälte die gewünschte Benzin- bzw. Terpentinölmenge zugesetzt hat. Man rührt kalt bis zur vollkommenen Verseifung durch, gießt in Formen und schneidet in Stücke. Die Seifen enthalten bis zu 20 und mehr Prozent Benzin bzw. Terpentinöl.

Auch die im Handel befindliche „Prestoseife" ist eine benzinhaltige Kernseife. Sie soll sich gegenüber anderen ähnlichen Produkten durch eine besonders gute Waschwirkung auszeichnen und wird nach dem im Jahre 1913 abgelaufenen **D. R. P. 104 626** hergestellt durch Vermischen von Seifen mit Benzin und ähnlichen flüchtigen Stoffen, die man der Seifenmasse während der Herstellung in dampfförmigem Zustande zuführt, um eine möglichst innige Mischung der Materialien herbeizuführen. Es ist übrigens nicht das Verfahren, das für Herstellung der Prestoseife patentiert ist, sondern die Maschine, die die dampfförmige Verteilung des Kohlenwasserstoffes in der Seifenmasse bewirkt. Die Herstellung benzinhaltiger Seifen ist seit langer Zeit bekannt, es finden sich Vorschriften zur Herstellung mineralöl- oder benzinhaltiger Seifen z. B. schon in den **E. P. 8366** und **8604 von 1888.**

Nach **Seifens.-Ztg. 1905, 997** wird eine flüssige Textilseife hergestellt aus 100 kg Essigäther und 6 kg bester Schmierseife ohne Zusatz von Dextrin oder Kartoffelmehl. Die Seife eignet sich zur Entfernung alter Teer- oder Ölfarbenflecke, sie verursacht keine Ränder und greift die Farben nicht an. Oder man verrührt 30 kg 60proz. Spiritus mit 10 kg Marseiller Seife und setzt der kalten Lösung 100 kg Benzin, 20 kg Reinbenzol und 10 kg weißes Olein zu. Diese Seife dient zum Anbürsten und als Zusatz zum Benzin in der Waschtrommel.

Zur Gewinnung einer haltbaren Seife, die Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzin, enthält, mischt man dieses bei Gegenwart von etwa 5% unverseiftem Öl oder Fett mit geschmolzener Seife und erreicht so, daß das Benzin von der Seife aufgenommen wird ohne sich beim Lagern zu verflüchtigen. (Ref. in **Chem.-Ztg. 1914, 132.)**

Nach **A. P. 1 049 495** vermischt man zur Herstellung einer Seife 150 Tl. Baumwollsamenöl und 50 Tl. Cocosnußöl und fügt 50 Tl. Soda gelöst in möglichst wenig Wasser hinzu, so daß das Gemisch ungefähr 25grädig ist, kocht bis zur Verseifung, läßt 24 Stunden im geschlossenen Kessel stehen und vermischt nach dem Abkühlen auf 60° mit Benzol und so viel Ricinusöl, daß die Masse lackmusneutral ist; als Füllmaterial kann Wasserglas beigegeben werden.

Zur Herstellung von Seifen, die Benzolkohlenwasserstoffe in wasserlöslicher Form enthalten, verseift man nach **D. R. P. 267 489** 250 kg Palmkernöl mit der nötigen Natronlaugenmenge unter Zusatz von 5% Kalilauge, salzt aus und erwärmt den Seifenleim unter gründlichem Rühren während mehrerer Stunden mit 100 kg o-Xylol und etwas Pottasche auf 60 bis 100°, bis eine Probe der Seife nicht nur in Wasser völlig löslich geworden ist, sondern auch mit 4—5% Kochsalz nicht ausfällt. Ausbeute: 460 Teile. Nach dem Zus.-Pat. setzt man den Seifen, die wasserlösliche Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe enthalten, Alkalisalze der Naphthen- und Polynaphthensäuren zu. Man erhält so Produkte, die sich für allgemeine Waschzwecke, wie auch als Walk-, Detachier-, Entfettungs-, Avivier- und Färbemittel, ferner zum Entbasten von Seide oder zur Herstellung von Lederschmieren eignen. **(D. R. P. 309 574.)**

Ein Waschmittel, bestehend aus Seife, Benzin und einem sauerstoffabgebenden Stoffe, wie z. B. Natriumperborat, wird nach **D. R. P. 296 922** hergestellt.

Als Waschmittel eignet sich eine wässerige Seifenlösung im Gemenge mit hydrierten Naphthalinen, z. B. Tetrahydronaphthalin, das die Netzfähigkeit und Reinigungskraft der Seifenlösung wesentlich unterstützt. Diese Lösung kann auch zur Reinigung roher Baumwolle und im Gemenge mit Talkum oder in Form einer Lösung zur Pflanzenschädlingsvertilgung Verwendung finden. Im Patent ist ferner die Anwendung von Kohlenwasserstoffen beschrieben, die durch Überleiten von Naphthalin und Solventnaphtha über erhitztes Nickel erhalten werden. **(D. R. P. 312 465.)**

Waschpulver, in denen sich ihnen einverleibte leichtflüchtige Fettlösungsmittel (z. B. Benzin oder Halogenkohlenwasserstoffe) noch nach Jahren nachweisen lassen, erhält man in der Weise, daß man diese flüchtigen Stoffe nahe oder unter den Gefrierpunkt des Wassers in die ständig bewegte Seifenmasse einrührt, so daß ein feines Krystallmehl entsteht, das die zweckmäßig vorher

wasserlöslich gemachten Lösungsmittel fest umschließt. **(D. R. P. 310 626.)** Vgl. **D. R. P. 310 625** [438.]

Die Hexalinseifen eignen sich für die verschiedensten chemischen Veredlungsvorgänge der textilen Rohmaterialien. Mit Mineralöl, saueren und neutralen Türkischrotölen geben die Seifen klare Ölpräparate, ebenso mit verseiften Sulfonierungsprodukten des Ricinusöles. Besonders diese Hexalin - Sulfonpräparate finden vielfache Verwendung in der Textilindustrie. **(Seifens.-Ztg. 1922, 649.)**

Eine ausführliche Abhandlung von **Berge** über die Verwendung von Hexalin und Methylhexalin als Zusätze zu verschiedenen Seifen findet sich in **Seifens.-Ztg. 1922, 238 ff.** Besonders das Methylhexalin ist als Zusatz zu Textilseifen wertvoll, da es schon in der Menge von 2—3% einer Marseillerseife von etwa 60% Fettsäuregehalt zugesetzt, diese befähigt 10—20% Benzin, Tetralin oder andere Kohlenwasserstoffe aufzunehmen. Die so erhaltenen Produkte lösen sich dann in der 10—20fachen Wassermenge völlig klar auf.

Neuerdings werden auch Hexalin und Methylhexalin an Stelle von Kohlenwasserstoffen und ihren Chlorderivaten Spezialseifen zugesetzt. Die Art ihrer Herstellung beschreibt **Hueter** in **Zeitschr. f. Öl- u. Fettind. 1921, 534.**

Die Verwendung von Hexalin und Methylhexalin als Zusatz zu Wasch- und Textilseifen erörtert **Krings** in **Seifens.-Ztg. 1922, 205.**

Die Verwendung hydrierter Phenole in der Seifenindustrie befürwortet **Schrauth** auch in **Zeitschr. f. Öl- u. Fettind. 1921, 129.**

465. Halogenkohlenwasserstoffseifen und -emulsionen.

Margosches, B. M., Der Tetrachlorkohlenstoff, unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung als Lösungs- bzw. Extraktionsmittel in der Industrie der Fette und verwandter Gebiete. Stuttgart 1905.

Die Waschmittel in der Textilwäscherei und die Bedeutung und Anwendungsfähigkeit von Benzol, Benzin und Tetrachlorkohlenstoff, ferner die mit Wasser emulgierbaren Verbindungen Tetrapol und Hexoran als wichtige Behelfe der Naßwäschereien bespricht **R. Wendel** in **Zeitschr. f. Textilind. 18, 589 u. 601.**

In **Seifens.-Ztg. 1913, 419** findet sich ein Referat über Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel, neben Angaben, wieviel Harz, Asphalt, Celluloseacetat, Wachs, Fett, Butter usw. er bei gewöhnlicher Temperatur aufzunehmen vermag.

Die Herstellung des Tetrachlorkohlenstoffes aus Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von feinverteilten metallischen Überträgern ist z. B. in **D. R. P. 72 999** beschrieben.

Über die Verwendung des Tetrachlorkohlenstoffes, aber nur in homogen verbleiten oder verzinnten Apparaten, die keine freien Eisenteile enthalten, **[341]**, in der Industrie der Lacke und Harze, in der chemischen Wäscherei u. dgl. siehe ein Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1906, 494.** Daselbst finden sich auch Angaben über die feuerlöschende Wirkung des Tetrachlorkohlenstoffes.

Die Verwendung des Trichloräthylens als völlig gefahrloses Lösungsmittel an Stelle des Benzins empfiehlt **D. P. Ross van Lennep** in **Seifens.-Ztg. 1913, 369.** — S. a. **[129].**

Nach **D. R. P. 169 930** verrührt man 1—2 Tl. Tetrachlorkohlenstoff, um ihn mit Wasser mischbar zu machen, mit der wässerigen Lösung von 1 Tl. der gelatineartigen Seife, die man nach **D. R. P. 113 433** aus Türkischrotöl oder aus anderen sulfonierten Fetten und Ölen erhält. Konzentrierte Seifenlösungen geben so gallertartige, in jedem Verhältnis mit Wasser mischbare Massen, aber auch dünnere Seifenlösungen führen zu wasserlöslichen Emulsionen, die sich, außer zu Reinigungszwecken, auch in der Lederindustrie und bei der Herstellung dünner, flüssiger Appreturmassen verwenden lassen. -- Vgl. **[395].**

Zur Herstellung dieses Tetrapols dient heute nicht mehr Türkischrotöl, sondern ausschließlich Monopolseife, die die fettentfernende und reinigende Wirkung des Tetrachlorkohlenstoffes in höherem Maße fördert als die nur sulfonierten Öle und Fette es tun. Neuerdings erhält das Präparat einen relativ hohen Seifenzusatz. **(Seifens.-Ztg. 1911, 371.** Siehe auch **G. Krüger, Chem.-Ztg. 1908, 935.)** Vgl. das „Hexoran", ein Waschmittel, das 88—90% Tetrachlorkohlenstoff in wasserlöslicher Form enthält. **(Seifens.-Ztg. 1911, 1034.)**

Nach **D. R. P. 255 901** führt man die in Wäschereibetrieben verwendeten halogenisierten Kohlenwasserstoffe von Art des Di-, Tri- oder Perchloräthylens dadurch in lösliche oder emulgierbare Form über, daß man diese Halogenkohlenwasserstoffe, statt wie üblich mit Fettseifen, mit Alkaliharzseifen unter Zusatz einer kleinen Menge freien Alkalis behandelt, bis eine Probe sich in Wasser löst oder sich mit ihm zu einer haltbaren Emulsion verbindet. Man vermischt beispielsweise 240 kg einer Alkaliharzseife (erhalten durch Kochen von 20 kg pulverisiertem Harz, 20—30 kg 20grädiger Natronlauge und 200 kg Kondenswasser) mit 30 kg Trichloräthylen, stellt das Gemenge schwach alkalisch (Phenolphthalein), erwärmt auf 40—100°, bis eine Probe klar wasserlöslich ist, und verdünnt das ganze mit 400 kg Kondenswasser.

Nach **D. R. P. 246 606** erhält man ein ausgezeichnetes Reinigungsmittel, besonders für feuchte Gewebestoffe, aus 10 l Benzin und 0,25 l einer Mischung von Seife, Tetrachlorkohlen-

stoff und Essigsäureäthylester. Das Präparat unterscheidet sich von den im Handel befindlichen Benzinseifen vor allem durch seine Wasserlöslichkeit, so daß es das Wasser aus dem Gewebe entfernt und dem Benzin den Zutritt zur Faser gestattet. Vgl. **D. R. P. 129 882.**

Um Halogenkohlenwasserstoffe (Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen) in Seifenlösungen zu lösen oder in feinster Form zu verteilen, emulgiert man eine Seifenmenge, die weniger als 10% des Halogenkohlenwasserstoffes an Fettsäuren enthält und zu seiner Lösung ungenügend ist, unter Zusatz von Wasser und setzt diese Emulsion den eigentlichen Seifenwaschlaugen zu, in denen die Halogenkohlenwasserstoffe für sich allein nicht löslich sind. Man kann jede beliebige Seife verwenden, kommt mit sehr geringen Seifenmengen aus und erspart den Alkohol und andere Zusätze, die sonst zur Emulgierung nötig waren. **(D. R. P. 294 728.)** — Vgl. **[397].**

Haltbare Mischungen feinverteilter, als Wasch- und Bleichmittel geeigneter Fettlösungsmittel erhält man nach **D. R. P. 339 026,** indem man Fettlösungsmittel, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, mit Gallerten, die mittels Alkalicarbonate oder -bicarbonate aus flüssigem Wasserglas gewonnen werden, verrührt.

Zur Herstellung eines Waschmittels, dessen klare Lösung auch beim Verdünnen klar bleibt, verrührt man 80 Tl. Kaliseife mit 50% Fettsäuregehalt, mit 15 Tl. Alkohol und 25 Tl. chlorierter, bei 210—230° siedender Solventnaphtha, oder 45 Tl. Soda, 15 Tl. Wasserglas, 15 Tl. Natriumsulfat und 10 Tl. Natronseife mit 15 Tl. des Chlorierungsproduktes von Rohxylol. **(D. R. P. 327 684.)**

Ein pulverförmiges Waschmittel erhält man aus Kieselgur, Kaolin oder anderen Stoffen von hohem Saugungsvermögen mit einem flüssigen Fettlösungsmittel, z. B. einem Kohlenwasserstoff oder seinen Chlorierungsprodukten unter evtl. Zusatz von Soda und Bleichmitteln. **(D. R. P. 327 683.)** Nach dem Zusatzpatent läßt man die organischen Fettlösungsmittel nicht durch unlösliche feste Substanzen, sondern durch lösliche Verbindungen aufsaugen, die sich mit dem Waschwasser chemisch umsetzen, so daß ein feinverteilter unlöslicher Niederschlag entsteht. Ein solches Waschmittel besteht z. B. aus je 100 Tl. Xylol und Natriumsulfat, 50 Tl. wasserfreiem Magnesiumsulfat und 250 Tl. Soda oder aus 100 Tl. Chlorbenzol, 200 Tl. Tonerdesulfat und 400 Tl. Soda. **(D. R. P. 330 355.)**

466. Terpentinöl(-Salmiak-)seifen.

Eine Textilseife, die sich zum Waschen von wollenen Unterkleidern, als Putz- und Fleckseife, ebenso aber auch zur Herstellung feiner Toilettenseifen eignet, wird nach **D. R. P. 58 005** durch Wechselwirkung einer Schmelze aus gewöhnlicher Seife, Ätznatron, Pottasche oder Ammoniak und einem Gemisch von Terpentinöl, citronensaurem Ammoniak und Schwefel bei 40—45° erhalten. Vgl. die Schrift: „Praktische Anweisung zur neuen amerikanischen Waschmethode mit Terpentinöl und Salmiakgeist usw.“ Berlin 1853.

Nach **E. P. 8310/1912** setzt man der Seife außer weißem Wachs Gelatine, Terpentinöl und Wurzelextrakten zur Erzielung besonderer reinigenden Wirkung Citronensaft zu.

Zur Herstellung einer Wasch- und Bleichseife wird in **F. P. 141 664** ein Ansatz aus 50 kg Palmkernöl, je 25 kg Talg und Cocosöl, 125 kg Ätznatronlauge (22grädig), 1 kg Borax, gelöst in 18 l Wasser, 9 kg Terpentinöl und 10 kg Salmiakgeist (22grädig) empfohlen. Die Boraxlösung wird der gekochten verseiften Masse zunächst zugegeben, dann verkrückt man erst das Terpentinöl und den Salmiakgeist in die Seife, hält 5—6 Stunden auf 50° und formt.

Die beste und einfachste Methode zur Herstellung terpentinhaltiger Kernseifen ist nach **Deite,** Handbuch der Seifenfabrikation, Berlin 1906, S. 422, das direkte Eintragen von 2,5 bis 3 kg Terpentinöl in eine gewöhnliche Harzkernseife, die mit etwas Wasserglas angerührt ist. Man erhält eine homogene, formbare Masse von charakteristischem Geruch und stark fleckenreinigender Wirkung.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 317** erhält man eine kernseifenartige Salmiakterpentinseife durch Verseifen von 160 Tl. Palmkernöl und 40 Tl. Talg mit 100 Tl. 38grädiger Ätznatronlauge, bei 80°, worauf das möglichst neutrale, vollständig verseifte Produkt mit 3—5 Tl. Terpentinöl und 2—3 Tl. Salmiakgeist oder statt des letzteren mit einer Lösung von 5—6 Tl. Chlorammonium in Wasser versetzt und geformt wird.

Nach **D. R. P. 82 424** verkrückt man die Lösung von 200 Tl. Salmiak-Terpentinkernseife in 300 Tl. Heißwasser und 180 Tl. calcinierter Soda mit 200—300 Tl. Mahlrückständen und pulvert die im Kühlkasten nach 12—15 Stunden erhärtete Masse in der Mühle. Dieses Pulver wird mit fadenförmiger Salmiak-Terpentinseife gemischt.

Zur Herstellung von Salmiak-Terpentinschmierseife kann nur amerikanisches Cottonöl verwendet werden, da englisches sich stets gelb verseift. Ferner bedarf der Ansatz mindestens 35% des Cottonöles an weißem Talg und schließlich setzt man auch noch zur Erzielung eines festeren Verbandes und zarteren Silberflusses etwas Kernöl zu. Nähere Angaben über den Sudprozeß und die Füllung dieser Seifen finden sich in **Seifens.-Ztg. 1907, 1031.**

Über Salmiak- und Salmiakterpentinwaschmittel schreibt **Kühl** in **Seifens.-Ztg. 1921, 499.** — S. a. **[406]** und **[438].**

Über Herstellung einer Salmiak-Terpentinschmierseife siehe auch **Seifens.-Ztg. 1912, 792.**

Über die Anwendung des Krutolins, eines gehärteten Öles zur Herstellung von Seifen (z. B. eine Salmiak-Terpentinschmierseife aus 2000 kg Krutolin und 1000 kg Candelite), siehe **Seifens.-Ztg. 1918, 930.**

Das Bleichmittel „Ozonin" besteht nach **Pharm. Post 1911, 599** aus einer Lösung von 125 Tl. Kolophonium in 200 Tl. Terpentinöl und aus einer Lösung von 25 Tl. Ätzkali und 90 Tl. 3proz. Wasserstoffsuperoxydlösung in 40 Tl. Wasser. Die Lösungen werden vereinigt; nach 2—3tägigem Stehen wird die Gallerte dünnflüssig und ist dann verwendbar.

Das Verfahren des **D. R. P. 215 140** zur Herstellung von Salbengrundlagen (Emulgierung von Mineralölen mittels Seifen mit überschüssiger Ölsäure und Alkohol) läßt sich nach dem Zusatzpatent auch zur Gewinnung von kohlenwasserstoffhaltigen Seifen verwenden. Man arbeitet z. B. in der Weise, daß man ein nach der kalten Verseifung klar gewordenes Gemenge von 40 Tl. Ölsäure, 8 Tl. Kalilauge 1 : 1 und 20 Tl. Alkohol mit der doppelten bis sechsfachen Menge Terpentinöl schüttelt und die in kurzer Zeit klare, auch bei langem Stehen homogen bleibende Mischung in die noch flüssige Seifenmasse einrührt. Man erhält so feste Terpentinölseifen mit bis zu 15% Terpentinöl, ebenso wie sich auch auf diesem Wege benzin- und tetrachlorkohlenstoffhaltige Seifen herstellen lassen, die sich ebenfalls vorzüglich als Fleckputzseifen eignen. **(D. R. P. 255 157.)**

Zur Herstellung desinfizierender Seifen mit Hilfe von Terpentinöl behandelt man letzteres mit Säure, befreit das erhaltene Reaktionsprodukt von deren Überschuß und fügt das Material nach evtl. Abdestillieren eines Teiles der in ihm enthaltenen Terpene den fertigen Seifen oder den Seifenrohmaterialien zu. Es soll überschüssiges Alkali vorhanden sein, da sich gezeigt hat, daß die bakterizide Wirkung der Seife wesentlich erhöht wird, wenn man die durch Säureeinwirkung auf Terpentinöl erhaltenen Bornyl- und Fenchylester wieder verseift. Das durch diese Verseifung erhaltene Borneol ist als solches in alkalischer Seife schwer löslich, so daß es auskrystallisieren und die Seife dadurch unwirksam würde, während es bei der geschilderten Arbeitsweise als wirksamer Bestandteil der desinfizierenden Seife in ihr gelöst bleibt. **(D. R. P. 254 129.)**

Zur Erzeugung fester neutraler Seifen, die einen hohen Gehalt an Kohlenwasserstoffen besitzen, verseift man nach **D. R. P. 254 469** z. B. 450 kg Fettsubstanzen (mit einer mittleren Verseifungszahl von 267) in der Kälte mit der theoretisch zur Neutralisation der gesamten Fettsäuren erforderlichen Alkalimenge (246 kg 40grädige Natronlauge) und gibt gleich von vornherein der geschmolzenen Fettmasse das gesamte Alkali mit 65 kg Terpentinöl und derselben Menge Benzin zu.

Seifen, die Fettlösungsmittel enthalten (Äther, Aceton, Terpentinöl usw.), müssen natürlich fettsäureärmer sein als die Handelsseifen; der Fettsäuregehalt darf 30% (bei Ricinusölseife 55%) nicht übersteigen. Man stellt die Grundseifen nach **F. P. 402 172** her durch Eintragen von Kalilauge in eine Lösung von Fettsäure in dem betreffenden Fettlösungsmittel und Zusatz von Wasser während des Verseifungsprozesses. Natronlauge oder Ammoniak darf nur bei Ricinusölseifen als Verseifungsmittel verwendet werden. Ein Zusatz von Alkalisalzen als Füllmitte hat stets zu unterbleiben.

Lager- und tropenbeständige, meist transparente Seifen mit einem Gehalt an Fettlösungsmitteln erhält man durch Pressen eines Seifenpulver-Terpentin- oder -Erdölgemenges unter so hohem Druck, daß die Masse homogen zusammenschmilzt. **(D. R. P. 335 725.)**

467. Erdöl-(Mineralölprodukt-)seifen.

Über die technische Herstellung von Seifen aus Paraffin und ähnlichen Kohlenwasserstoffen berichten **W. Schrauth** und **P. Friesenhahn** in **Chem.-Ztg. 1921, 177.**

Schon in **E. P. 300/1879** ist die Herstellung einer Seife aus Erdöl oder anderen Kohlenwasserstoffen, Stearinsäure und Alkali beschrieben. Überdies waren auch auf der Pariser Ausstellung von 1878 schon die sog. Petrolseifen ausgestellt, die man durch Verkochen von Erdöl, Carnaubawachs und Alkali erhielt.

Ein Zusatz von 10% Terpentinöl oder Petroleum zu einer Seife erhöht nach guter Emulgierung ihre fettlösenden Eigenschaften erheblich. Diese zugesetzten Kohlenwasserstoffe werden natürlich nicht verseift, sondern sie wirken in dem Sinne fettlösend wie ein mechanisches Gemenge von Seife und Terpentinöl oder wie die aufeinanderfolgende Behandlung mit diesen Stoffen. Die Seifen werden, um der Verdunstung des Erdöles während der Lagerung vorzubeugen, z. B. durch einen aus 2—3 Tl. Harz und 1 Tl. Vaselinöl hergestellten Überzug geschützt. **(Seifens.-Ztg. 1911, 818, 849, 878.)**

Zur Herstellung von Mineralölseife setzt man den fertigen alkalischen Sud vor dem Aussalzen bei einer Temperatur von 106° bis zu 100% 10—20° kaltes Mineralöl zu, verrührt energisch bis das 60—70° warme Gemenge teigig erstarrt und sich an den Wänden des Gefäßes absetzt. **(D. R. P. 62 556.)** Vgl. **D. R. P. 62 706.** Herstellung einer Mineralölseife aus einem Gemenge von heißer Seifenlösung, 8 Tl. Terpentinöl und 1 Tl. Paraffin oder Erdöldestillat. Der Siedepunkt des fertigen Produktes soll jenem des Wassers innerhalb 30° nahekommen.

Wertvolle Seifenemulsionen zur Reinigung von gefirnißten oder bemalten Geweben erhält man nach **A. P. 951 155** durch Mischung von Seife, Fullererde und Mineralöl. Zur Herstellung einer Haushalts- und Waschseife wird die Fullererde verwendet, die zur Reinigung von Fetten und Ölen gedient hat und noch etwa 10% Fettstoffe enthält. Man setzt sie einer neutralen Seife zu, die aus Öl und überschüssiger Kalilauge hergestellt wurde. Der Überschuß dient zur Verseifung der in der Fullererde enthaltenen Fettstoffe. Bei Anwendung von Natronlauge und viel Fullererde wird eine feste in Formen preßbare Seife erhalten.

Zur Herstellung kohlenwasserstoffhaltiger Seifen versetzt man nach **A. P. 959 820** eine Seife aus 30 kg Talg, 30 kg Cocosnußöl und 30 kg 36grädiger Kalilauge mit 10 kg einer Emulsion, die man durch Einfließenlassen von 100 kg einer Mischung gleicher Teile Kerosin und Naphtha in das Gemenge von 10 g konzentriertem Ammoniak und einer Seifenlösung erhält, die aus 100 g reiner Seife in 1 kg Wasser besteht. Man läßt schnell erkalten und erhält ein festes vermahlbares Produkt von vorzüglich reinigender Wirkung.

Zur Herstellung einer Mineralölseife bereitet man nach **D. R. P. 79 784** zunächst eine Seifenlösung aus Natronseife, der man pro Kilogramm 120 g Petroläther und 40 g reinstes Petroleum zusetzt, dann fügt man unter fortgesetztem Umrühren für jedes Kilogramm der Seife zur Abstumpfung des Alkalis 32 g verdünnte Essigsäure (Essigessenz des Handels) zu. Nach **Zusatz 80 248** vermischt man am besten direkt 1 kg Seife mit 120 g Petroläther und 32 g Essigessenz.

Zur Herstellung eines erdölhaltigen, seifenähnlichen Produktes löst man nach **D. R. P. 89 145** 20 kg Harz in 40 kg Petroleum und läßt eine gewisse Menge Natronlauge vom spez. Gewicht 1,345 zufließen, und zwar zunächst nur so viel, um etwa die Hälfte der im Harze enthaltenen Harzsäuren mit Alkali zu neutralisieren. Jedenfalls muß, um eine mit Wasser emulgierbare Flüssigkeit zu erzielen, stets noch freies, nicht an Alkali gebundenes Harz vorhanden sein. Man verseift zuerst in der Wärme, filtriert von einem Niederschlag, der sich aus den Verunreinigungen des Harzes und der Natronlauge bildet, und verseift sodann das klare Filtrat bis zu dem durch Vorversuche ermittelten Stadium. Man kann auch nach einer anderen Methode Harzseife mit Petroleum unter Zugabe von freiem Harz erhitzen oder sie in einer Lösung von Harz und Petroleum lösen. Nach **Zusatz 90 576** wird aus der ölartigen Flüssigkeit zunächst ein stark petroleumhaltiges Zwischenprodukt hergestellt, das von butterartiger Konsistenz ist und in diesem Zustande Petroleum leicht aufnimmt.

Nach **Chem. Rev. 1907, 287** besteht eine Erdölseife, die hohe Reinigungskraft mit Verwendbarkeit auch im härtesten Kalkwasser, sogar im Meerwasser, verbindet, ohne Gewebe und Farbstoffe irgendwie anzugreifen, aus 41% Fett (12,3% Petroleum, 28,7% Öl), 7,1% Ätzkali, 3,55% Kaliumcarbonat, 1,05% Harz und 50% Wasser.

Nach **E. P. 5786/1911** wird eine petroleumhaltige Seife wie folgt hergestellt: Man emulgiert Petroleum mit 3% eines wässerigen Auszuges von Quillaiarinde, verrührt die butterähnliche Masse mit der gleichen Menge Palmöl und fügt nach mehrstündigem Kochen für je 4 l Petroleum und Palmöl 12 l Sodalauge zu. Die Seife kann bis zu 50% Petroleum aufnehmen, sie ist sparsam im Gebrauch, geruchlos, antiseptisch und billiger als andere Seifen.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 1072** wird eine Petroleumseife hergestellt durch Verseifen von 25 kg Cocosöl und 10 kg Petroleum mit 13 kg 38grädiger Natronlauge bei 40°. Man fügt hierauf 25 kg 18grädige Pottaschelösung und 25 kg 15grädiges Salzwasser hinzu, rührt die Seife dick und gibt sie in offene Formen.

Nach **F. P. 441 440** erhält man eine völlig in Wasser lösliche antiseptische Seife, die eine beliebige Menge von Kohlenwasserstoffen enthalten kann, durch Sulfonierung von Petroleum und ähnlicher Stoffe bei Gegenwart eines Öles oder Fettes und Behandlung des Produktes mit Alkalien.

Zur Herstellung einer Petroleumseife setzt man der Seifenmasse nach **D. R. P. 129 303** Petroleum im Gemisch mit Vaselinöl zu, das den Geruch des Petroleums verdecken soll und seiner größeren Konsistenz wegen zu einer festeren Seife führt.

Schaumkräftige Seifen erhält man aus den als Leuchtöl und Spindelöl bezeichneten Fraktionen der Erdöldestillation durch Monochlorierung und folgendes Verschmelzen der Monochlorprodukte mit Ätznatron bei 200—300°, wobei das Auftreten hohen Druckes vermieden werden soll. **(D. R. P. 327 048.)** — Vgl. **[814]**.

Zur Herstellung verseifbarer Körper aus Kohlenwasserstoffen vermischt man Vaselinöl in Gegenwart von Wasser und evtl. von etwas Alkohol innig mit wässerigen Lösungen von Natriumsuperoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd, erhitzt evtl. unter Druck auf etwa 80° und erhält so weiche Pasten von großer Reinigungskraft und leichter Verteilbarkeit in Wasser. Bei dem Verfahren wird ein Teil des Mineralöles in Säuren verwandelt, die sich mit dem Alkali zu Seifen vereinigen. **(F. P. 446 009.)** S. a. **[814]**.

Eine zusammenfassende Abhandlung über die technische Herstellung von Seifen aus Paraffin und ähnlichen Kohlenwasserstoffen von **W. Schrauth** und **P. Friesenhahn** findet sich in **Chem.-Ztg. 1921, 177 u. 225.**

Nach **D. R. P. 229 193, Zusatz** zu **218 958,** erhält man durch Extraktion bituminöser Mineralöle oder ihrer Destillationsrückstände (Goudron) mit starkem Alkohol und Emulgieren der erhaltenen alkoholischen Lösungen mit Wasser Flüssigkeiten, die zur Oberflächenreinigung von Gegenständen, insbesondere von Geweben, dienen. Der Alkohol wird nach dem Zusatzpatent zum größten Teil abdestilliert, um alkoholärmere, daher auch weniger feuergefährliche wässerige Lösungen zu erhalten.

Nach **D. R. P. 247 417** bewirkt ein Zusatz von Montanwachs oder von freier Montansäure zu den Seifenrohmaterialien, daß die Seife aufnahmefähig wird für große Mengen Rohpetroleum. Man löst beispielsweise 15—25 Tl. Kolophonium in einer Lösung von 10 Tl. Ätznatron in 100 Tl. Wasser, fügt 10 Tl. Montanwachs hinzu, erhitzt zum Kochen und versetzt schließlich mit 10 Tl. Stearinsäure. Das Produkt, das bis zu 200% seines Gewichtes Rohpetroleum aufzunehmen vermag und dann dennoch in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar ist, wird zur

Entfernung von Lacken und Farben oder in besonders großer Verdünnung zur Straßenbesprengung verwendet. Vgl. **Pr. d'Ant, Seifenfabr. 1913, 843.**

Nach **F. P. 445 053** löst man zur Herstellung eines Reinigungsmittels in 40 kg einer Ricinusölseife aus 75 kg Ricinusöl, 10 kg Ätznatron und 100 l Wasser hergestellt, 100 kg Terpentinöl und 5 kg Naphthol, wobei man eine dicke transparente Flüssigkeit erhält, während ein Gemenge von 75 kg Ricinusöl, 10 kg Ätznatron, 10 l Wasser und 100—200 kg Petroleum beim Erwärmen in eine feste seifenartige Masse übergeht.

Über die Verwendung der als Seifenöl bezeichneten, teilweise verseiften gelblichen Erdölreinigungsrückstände (Naphthensäuren) zur Fabrikation billiger Hausseifen oder auch als Zusatz zu Toilettenseifen, wobei beachtet werden muß, daß nur feste Grundseifen verwendet werden dürfen, da die Naphthensäuren verflüssigend wirken, siehe **H. Antony, Seifens.-Ztg. 1908, 18.** [237.]

468. Äther- und Spiritusseifen. Hartspiritus.

Die Gewinnung einer Äther-Seifenlösung ist in **Pharm. Ztg. 1899, 714** beschrieben.

Spiritusseifen sind ähnliche Produkte wie der Hartspiritus, die natürlich dem Verwendungszweck entsprechend ein anderes Verhältnis von Seife, Spiritus und Wasser enthalten, da der Hartspiritus ausschließlich nach dem Gehalt an brennbarem Spiritus bewertet wird, und die Rückstände der Verbrennung möglichst gering sein sollen, während bei Spiritusseife in erster Linie die Waschwirkung in Betracht kommt. Während sich nach **Techn. Rundsch. 1905, 383** Stearinnatronseife ihrer geringen Schaumbildung wegen kaum eignet, kann man eine derartige Seife von hoher reinigender und desinfizierender Wirkung erhalten aus 11,4 Tl. wasserfreier Cocosnatronseife, 79,2 Tl. Alkohol und 9,4 Tl. Wasser unter Zusatz anderer desinfizierender oder mechanisch wirkender Stoffe (Kresol, Carbolsäure bzw. Sand und Marmorstaub.) Diese Seifen kommen unter dem Namen „Sapal" in den Handel.

Dieselbe intensive Reinigung der Hände wie bei Anwendung der Sapalseife erreicht man durch Einseifen mit Seife und Einreiben von Alkohol in die Haut bis zu seiner Verdunstung. Benetzt man nunmehr die in den Hautporen abgelagerte konzentrierte Seife mit Wasser, so setzt in der Tiefe der Haut Schaumbildung ein, die die allseitige Reinigung der Hautvertiefungen hervorruft. **(R. Falck, Arch. f. klin. Chirurg. 24, 405.)**

Ein Seifenspiritus wird nach **E. Richter, Apoth.-Ztg. 1910, 730** hergestellt durch Eintragen von 3,75 kg Spiritus in 4,5 kg auf 85° erwärmtes Olivenöl und Hinzufügen von 1,64 kg Kalilauge von 47° Bé. In $1^1/_2$ Minuten ist die Verseifung beendet, man nimmt mit 18,76 kg Spiritus auf, gibt 16,35 l destilliertes Wasser hinzu und filtriert. Vgl. **Apoth.-Ztg. 1909, 230** und **Pharm. Zentrh. 1909, 747.** Zum Färben von Seifenspiritus für kosmetische Zwecke kann man außer Zuckercouleur auch noch Rahaniatinktur oder Rumbraun verwenden.

Nach **Schnabel (Apoth.-Ztg. 1910, 210)** lautet die Vorschrift: Man erwärmt im Wasserbade 60 Tl. Olivenöl und 75 Tl. Alkohol (96%). Dann löst man 10,5 Tl. Ätzkali in einer Stein- oder Porzellanschale in 19,5 Tl. Wasser, gießt die Lösung in die Ölmischung und schüttelt bis zur Klärung. Nun fügt man 225 Tl. Weingeist und 210 Tl. Wasser hinzu und filtriert das Gemisch nach einigen Tagen. — Dementsprechend wird Spiritus saponato-camphoratus dargestellt aus Kal. caustic. fus. 12,25, Aq. 25,75 Ol. Olivar 70, Spirit. 88,0, gelöst in einer Mischung von Camphor 24,0, Ol. Thymi 4, Ol. Rosmarin 8, Spirit. 430, Aq. 290 und Liqu. Amm. caust. 48,0.

Auxolin besteht aus einer Auflösung von 0,75% Kaliseife und 3% Ricinusöl in 60proz. parfümiertem Spiritus usw. Zahlreiche Vorschriften zur Bereitung von Präparaten dieser Art finden sich fallweise in den pharmazeutischen Fachblättern, siehe z. B. **C. Mannich** und **R. C. Schaefer** bzw. **L. Schwedes** in **Apoth.-Ztg. 28, 330, 322** u. **328** usw.

Zur Gewinnung einer salbenartigen Spiritusseife läßt man eine Lösung von 25—35% Seife in warmem Alkohol erkalten und verreibt die erstarrte Masse bis zur Salbenkonsistenz. **(D. R. P. 134 406.)**

Zur Herstellung einer hochschmelzenden Spiritusseife verarbeitet man 11,4 Tl. wasserfreie Cocosnatronseife mit 79,2 Tl. hochprozentigem Alkohol und 9,4 Tl. Wasser. **(D. R. P. 149 793.)**

Über Hartspiritus siehe Aufsatz und Rezepte von **H. Mayer** in **Seifens.-Ztg. 42, 602;** vgl. **A. v. Unruh, Kunststoffe 1916, 253.**

Das einfachste Verfahren, festen Spiritus herzustellen, besteht nach **D. R. P. 149 793** darin, daß man eine heiße Mischung von 63% Alkohol, 20% Seife und 17% Wasser erkalten und dadurch erstarren läßt. **(Zeitschr. f. Spirit.-Ind. 1898, 325.)** Ein anderer fester Spiritus wird nach **Aufrecht, Pharm. Ztg. 1898, 759,** aus einer Lösung von 15% Natronseife in 100 ccm denaturiertem 92proz. Alkohol bereitet.

Vgl. auch **D. R. P. 104 952:** Herstellung von Hartspiritus mit Seife als Verdickungsmittel.

Siehe auch das Verfahren zur Herstellung von Spiritus in fester Form nach **D. R. P. 126 090.**

Nach **D. R. P. 134 165** löst man zur Herstellung von Hartspiritus 1 Tl. Stearinsäure in 100 Tl. hochprozentigem, auf 60° erwärmtem Alkohol und fügt so viel 30proz. Natronlauge zu, bis auf Zusatz von Phenolphthalein Rotfärbung auftritt.

Nach **D. R. P. 117 896** setzt man der Spiritusseife etwas Schellack zu, während nach **D. R. P. 145 400** besser statt des Schellacks Stearin Verwendung findet.

Oder man schmilzt zur Herstellung von Hartspiritus 100 Tl. ausgelassenen Hammel- oder Hirschtalg mit 12,5 Tl. Stearinsäure, verseift die erkaltete Masse mittels Natronlauge und erhitzt 1 Tl. des trockenen Pulvers mit 10—25 Tl. 80- und mehrprozentigem Spiritus bis zur völligen Lösung, die erkaltet gelatinös erstarrt. **(D. R. P. 152 682.)**

Zur Herstellung von Hartspiritus versetzt man nach **D. R. P. 151 594** Brennspiritus mit einer harten Natronseife, die mit 500—600% Natriumsilicat beschwert ist. Es genügen 4—10% dieser Seife, um den Spiritus zu verdicken.

Nach **F. P. 453 122** löst man zur Herstellung von festem Brennspiritus 15—20 g trockene Marseiller Seife in 100 g heißem Alkohol.

Ein fester Seifenspiritus, wie man ihn durch Erstarrenlassen einer heißen alkoholischen Lösung von Mandelseife gewinnt, eignet sich, wie durch bakteriologische Versuche festgestellt wurde, hervorragend für Desinfektionszwecke. **(Seife 1917, Nr. 32.)**

Es ist nicht nötig, daß man zur Herstellung von Hartspiritus stets eine Seife anwendet, sondern man kann solche, ohne Rückstand verbrennende Produkte auch erhalten, wenn man Spiritus mit Kollodium oder mit einer Lösung von Celluloseacetat in Eisessig vermischt, wobei die Lösung der Nitrocellulose in ersterem Falle auch direkt in Brennspiritus unter Ätherzusatz erfolgen kann. Die auf diese Weise oder auch durch Zusatz einer Lösung von Gelose in kochendem Wasser erhaltenen Hartspiritusarten enthalten 80—90% Alkohol und sind für alle Zwecke ebenso verwendbar wie der Brennspiritus selbst. **(D. R. P. 126 090 und 134 721.)**

Nach **A. P. 919 759** wird Hartspiritus durch Erhitzen von danaturiertem Alkohol mit 3% reinem, synthetisch dargestelltem Tristearin und 5% fettsaurem Natron hergestellt. Der klaren Auflösung fügt man ein alkoholisch-ätherische Lösung von 1% Cellulosetetranitrat hinzu. Die feste Masse brennt langsam, gibt starke Hitze, hinterläßt geringen Rückstand und neigt nicht zu Explosionen.

Der Hartspiritus „Smaragdine“ wird nach **Pharm. Post, Wien 1912** erhalten durch Auflösen von Schießbaumwolle und Campher in Spiritus, den man mit Malachitgrün färbt. Die geformten Würfel verbrennen ohne Rückstand und schmelzen während des Brennens nicht.

Zur Bereitung eines Präparates, das als Gelatinierungsmittel in der Hartspiritusfabrikation und auch in der Kerzenfabrikation dienen soll, leitet man nach **D. R. P. 204 708** trockenes Ammoniakgas bis zur Sättigung in eine Lösung von 200 Tl. Ölsäure in 400 Tl. Petroleum. Die filtrierte, mit Petroleum gewaschene und getrocknete Ölsäureammoniakverbindung schmilzt 20—40° höher als das Ausgangsmaterial und verbrennt ohne Bildung von Ammoniak oder sonstigen schädlichen Gasen.

Als Ersatz für Spiritus und Hartspiritus eignet sich nach **D. R. P. 325 711** Hexamethylentetramin, das man mit saugfähigen (Dochte) oder porösen Stoffen wie Sägemehl, Kieselgur u. dgl. brikettiert. Der Heizstoff verbrennt geruch- und restlos, mit nicht leuchtender, nicht rußender und recht heißer Flamme.

Feste Brennstoffe erhält man ferner nach **D. R. P. 327 180** durch Mischen von Cyclohexanon mit geringen Mengen Stearinnatronseife und Wachs oder Paraffin. Diese nach Art des Hartspiritus erzeugten Präparate sollen als rauch- und rußfrei verbrennendes Leuchtmaterial verwandt werden.

Als künstlicher Brennstoff eignet sich nach **Norw. P. 33 077** eine halb zum Gerinnen gebrachte Lösung von Cellulosepentanitrat in Holzgeist, die man entsprechend formt, worauf die Masse durch weiteren Zusatz von Gerinnungsmitteln zum Erstarren gebracht wird. — Vgl. auch **[364]**, **[399]** u. **Bd. IV [366]**.

Zur Herstellung einer Brennmasse verwendet man als saugenden Träger Kieselgur, deren beschwerende oder sonstwie störende natürliche Bestandteile wie Eisenoxyd, Kalk oder Pflanzenfasern durch Schlämmen und Schleudern bzw. Ausziehen mit Säuren, Waschen und Calcinieren vorher entfernt wurden. Solche Kieselgur übertrifft das Saugvermögen unbehandelter Infusorienerde um das Vierfache. **(D. R. P. 316 346.)**

Siehe auch die Herstellung von Hartpetroleum **[399]**, ferner **[248]** u. **Bd. IV [365]**.

469. Galle. — Gall- und Ferment-(Eiweißspaltprodukt-)seifen.

Lassar-Cohn, Die Säuren der Rindergalle und der Menschengalle. Hamburg 1898.

Die Präparation von Ochsengalle ist in einer Notiz der **Chem.-Ztg. 1922, 951** beschrieben.

Zur Reinigung und Konservierung von frischer Ochsengalle und zur Herstellung eines reinen, farblosen Produktes löst man nach **D. Gewerbeztg. 1858, 59; Polyt. Zentr.-Bl. 1864, 552.** 1 l abgeschäumter Ochsengalle mit 40—50 g feinpulverisiertem Alaun, in einem anderen Gefäß ebenso 1 l Ochsengalle mit 40—50 g Kochsalz, läßt beide Flüssigkeiten einige Monate absetzen, zieht die überstehenden Lösungen ab und mischt nun die beiden Portionen miteinander. Auf diese Weise wird der gelbe Gallenfarbstoff abgeschieden, von dem die Galle dann abfiltriert wird. Trotzdem ein Anwendungsgebiet dieses Materiales, nämlich jenes der Fleckenreinigung nach den neueren Untersuchungen kaum mehr in Betracht kommt, da die Annahme der besonderen reinigenden Wirkung der Galle auf einem unbegründeten Vorurteil beruhte, bleibt sie immer noch in der Malerei zum Anreiben von Ultramarin, Carmingrün und anderen empfindlichen Farben ihres guten Haftvermögens wegen und auch deshalb, weil sie die Farbe sehr gleichmäßig zu verteilen gestattet und keinen störenden Glanz aufweist, ein wichtiges Produkt. Besonders dient die Galle auch zur

Herstellung des marmorierten Papiers in der Buntpapierfabrikation, zu Heilzwecken und zur Seifenbereitung, als Bindemittel für chinesische Tusche, zum Überziehen von Zeichnungen, Kupferstichen, als Hilfsmittel der Miniaturmalerei usw.

Das rasche Faulen der Galle kann man dadurch verhüten, daß man sie in noch ganz frischem Zustande mit ihrem doppelten Gewicht starkem Alkohol versetzt, die Flüssigkeit gut umrührt, filtriert oder koliert und auf dem Wasserbade eindampft. Will man auch die Farbstoffe der Galle entfernen, so löst man den durch Abdampfen im Wasserbade erhaltenen Rückstand wiederum in starkem Alkohol auf, schüttelt die Lösung mit reiner Tierkohle, läßt das Ganze einige Stunden stehen, filtriert und dampft auf dem Wasserbade ein. Das so gewonnene Produkt läßt sich beliebig lange aufbewahren und wie frische Galle verwenden. **(D. Ind.-Ztg. 1867, Nr. 15.)**

Über eine Methode der geruchlosen Aufbewahrung der Galle mittels Torfkohle, mit der geschüttelt auch verdorbene Galle wieder verwendungsfähig wird, siehe **A. Vogel, D. ill. Gewerbeztg. 1866, Nr. 20.**

Galle und andere tryptische Fermente werden nach **D. R. P. 296 361** durch Zusatz von kieselsaurer Tonerde (1 Tl. Galle : 2 Tl. kieselsaurer Tonerde) haltbar gemacht. Soll bei Wiederverwendung die Galle frei von Fremdstoffen sein, so zieht man sie mit Wasser oder anderen Lösungsmitteln aus und behandelt den Auszug weiter durch Abdampfen und Eindicken.

Über die Gewinnung von Cholsäure aus Galle durch Ausschütteln der beim Ausfällen der Rohsäuren aus verseifter Galle erhaltenen Fettsäuren mit Petroläther siehe D. R. P. 321 699.

Zur Reinigung von Galle für Waschzwecke versetzt man sie nach der Vorreinigung durch Dekantation mit Säuren und Alkalien und unterwirft das Produkt dann gleichzeitig oder vor jenem Zusatz der Dialyse oder Elektroosmose, wobei man die Galle zweckmäßig vor Einführung in den Dialysierraum absetzen läßt, um Schleimstoffe zu entfernen. **(D. R. P. 317 724.)**

Das wirksame Prinzip der Gallseifen ist ihr Kolloidgehalt. Die Kolloide müssen daher bei der Fabrikation dieser Seifen erhalten bleiben, was man dadurch erreicht, daß man kalt arbeitet und jeden Überschuß an Alkali vermeidet. Man erhält so ein zur Reinigung empfindlicher Gewebe hervorragend geeignetes Präparat, das das Quillaya-Saponin vollständig ersetzt. **(H. Kühl, Seifens.-Ztg. 1922, 595.)**

Gallseifen sind Gemische von kaltgerührter Cocosfettseife und frischer Ochsengalle oder haltbaren Gallenpräparaten. Die vom Handel gewünschte grüne Färbung wird durch Ultramaringrün oder Teerfarbstoffe, z. B. Brillantgrün, erzeugt. **(F. Steinitzer, Chem. Rev. 22, 69.)**

Während man früher Gallseife ausschließlich durch Zusammenrühren von Ochsengalle mit auf kaltem Wege bereiteter Cocosseife herstellte, gewinnt man sie jetzt in der Weise, daß man unter Verwendung von Fettsäuren eine trockene, in dünne Spannform gebrachte Grundseife mit der Galle, etwas Terpentinöl, Farbstoff und Riechstoff mischt. Die Gallseife erhält so ein schöneres Aussehen, ist sparsamer im Verbrauch und kann durch Zusatz von Kalicreme weicher gemacht und zu Gallenseifencreme verarbeitet werden. **(H. Antony, Seifens.-Ztg. 41, 1341.)**

Die Bereitung einer Seife zum Waschen von allen farbigen Zeugen, auch Seidenstoffen, aus Galle, Seife, Honig, Zucker, Ammoniak und venezianischem Terpentin ist in **Polyt. Zentrh. 1859, 111** beschrieben.

Eine Gallseife, zusammengesetzt aus 15 kg Ceyloncocosöl, 10 kg Talg, 10 kg Ricinusöl, 16 kg 39grädiger Lauge, 150 kg Abfälle, 3—5 kg Wasser, 8 kg Ochsengalle, 60 g Ultramarinblau, 75 g Grün S. W., wird in derselben Weise hergestellt wie Teerseife. **[479.] (F. Naffin, Seifens.-Ztg. 1910, 998 u. 1011.)**

Vorschriften zur Herstellung von Gallseifen finden sich in **D. Ind.-Ztg. 1870, Nr. 3** und **Polyt. Notizbl. 1870, Nr. 7.**

Feste oder flüssige tierische Galle enthaltende Waschmittel erhält man dadurch, daß man zur Zerstörung der in der Galle enthaltenen Farb- und Schleimstoffe die Galle in ammoniakalischer oder alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd evtl. in Gegenwart unterchlorigsaurer Verbindungen behandelt und aus dem klaren Filtrat mittels Säure die wirksame, harte, gut auswaschbare Masse ausfällt, die dann mit kohlensauren Alkalien in fester oder gelöster Form das Waschmittel bildet. **(D. R. P. 315 352.)**

Zur Herstellung von Gallseifen und Waschmitteln, die reinigend wirken, die Faser, ohne sie zu schädigen, weich machen und den Einfluß schlechter Waschmittel herabsetzen, setzt man einer Grundseife in der Wärme oder beim Sieden Alkalisalze der ungepaarten Gallensäuren als solche oder in Form ihrer Komponenten also z. B. im Sud bei Gegenwart eines kleinen Ätznatronüberschusses (etwa 0,5%) 0,1—0,5% Gallensäure oder cholsaures Natron zu. **(D. R. P. 323 804.)**

Nach **W. Müller**, Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 763** ergaben Versuche die völlige Wertlosigkeit der sog. Gallseifen und aller gallehaltigen Reinigungsmittel gegenüber den modernen Seifen- und Wäschereipräparaten. Die heutigen Gallseifenfabrikate enthalten im allgemeinen gar keine Galle mehr, sondern sind nur entsprechend gefärbt und etikettiert, da das Publikum nach wie vor die Überzeugung hat, daß Galle ein hervorragendes Reinigungsmittel für Gewebe aller Art ist. Trotzdem war der Glaube an die besondere Reinigungskraft der Rindergalle lange Zeit von großem Einfluß auf die Herstellung gallehaltiger Reinigungspräparate, was schon daraus hervorgeht, daß **Gaulthier de Claubry, Dingl. Journ. 154, 159,** im Jahre 1859 ein Verfahren beschrieb, um die Gallenflüssigkeit vor dem Faulen zu schützen und die Gallenblase selbst auf eine Art Seife zu verarbeiten.

Beim Reinigen von Wäschestücken setzt man der Waschbrühe pro 100 l 2 g Pankreatin oder eines anderen tryptischen Enzymes zu, wodurch die Wäsche rascher, bei niedrigerer Temperatur, mit weniger Seife und geringerer Kraftanstrengung sauber wird und die Gewebe nicht im geringsten leiden. **(D. R. P. 283 923.)**

Ein Waschmittel, das sich besonders zur schonenden Behandlung der Wollfaser, aber auch sonst für Reinigungszwecke in Mischung mit anderen Stoffen eignet, besteht aus den Spaltungsprodukten der Eiweißkörper von Art der Protalbin- und Lysalbinsäure. **(D. R. P. 311 542.)**

Es sei erwähnt, daß der Zusatz von Eiweiß oder Eiweißspaltungsprodukten zu Seifen nach **F. C. Krist, Seifens.-Ztg. 47, 49** keine patentfähige Neuheit darstellt, so daß jeder diese Seifen fabrizieren kann.

Ein derartiges, mit Verwendung tryptischer Enzyme bereitetes Präparat für Wäschereizwecke ist unter dem Namen Burnus im Handel und hat sich insofern gut bewährt, als das Waschmittel Eiweiß und Fette schon bei Zimmertemperatur abzubauen und in lösliche Form überzuführen vermag, ohne dabei die Wäsche ungünstig zu beeinflussen, da es neben dem Enzym der Bauchspeicheldrüse nur noch Soda enthält. **(W. Kind, Seifenfabr. 36, 257.)**

0,3 kg Burnuswaschmittel vermögen dank der außerordentlich reinigenden Wirkung des in ihm enthaltenen Bauchspeicheldrüsensekretes 1 kg Soda, 2 kg 10% Reinseife enthaltendes Seifenpulver oder 0,2 kg Kernseife zu ersetzen. **(J. Leimdörfer, Seifens.-Ztg. 1919, 707.)**

Zum Verseifen der Fette setzt man ihnen oder dem alkalischen Seifenansatz vor beendeter Verseifung zur Beförderung der Emulsionsbildung Hefe zu und erhält so Seifen von erhöhter Reinigungskraft. **(D. R. P. 319 856.)**

Medikamentöse (desinfizierende, kosmetische) Seifen.

470. Literatur, Allgemeines. — Grundseife.

Schrauth, W., Die medikamentösen Seifen, ihre Herstellung und Bedeutung unter Berücksichtigung der zwischen Medikament und Seifengrundlage möglichen chemischen Wechselbeziehungen. Berlin 1914.

Über medizinische Seifen veröffentlicht **H. Gradenwitz** eine Abhandlung in der Unna-Festschrift, Band 1 der **Pharm. Ztg., Berlin.**

Über die Eigenschaften der medizinischen Seifen siehe auch die Arbeit von **G. Wolff** in **Seifenfabr. 40, 261** und in **Seifens.-Ztg. 1920, 909 ff.**

Über die Anforderungen, die an medizinische Seifen zu stellen sind, schreiben **P. G. Unna** und **P. J. Eichhoff in Seifenfabr. 1885, 327.**

Eine medizinische Seife soll die Haut entfetten und lösend auf deren hornige Bestandteile einwirken. Vom ärztlichen Standpunkt aus muß sie rein, frei von allen Verunreinigungen und künstlichen Zusätzen und Verfälschungen sein und einen hohen Gehalt an fettsaurem Alkali aufweisen.

Die meisten Seifen sind schon an und für sich gute Desinfektionsmittel, die in kurzer Zeit bei geringer Konzentration Choleravibrionen, bei höherer Konzentration Typhus und Bacterium coli abtöten, den Eiterkokken gegenüber sind sie jedoch wenig wirksam. Der Zusatz von Nitrobenzol (Mandelseife) soll günstig sein, während der Zusatz von Phenol oder Lysol unzweckmäßig erscheint, da die Wirksamkeit dieser Mittel durch den Seifenzusatz zum größten Teil aufgehoben wird. Immerhin werden diese und andere Seifen, die desinfizierend oder antiseptisch wirkende Zusätze enthalten, in großen Mengen hergestellt, besonders Produkte, die durch ihren starken Teergeruch auffallen, da der Käufer dann von der starken Wirksamkeit dieser Seifen überzeugt ist. Vgl. **R. Reithoffer, Arch. f. Hygiene 27, 350.**

Soweit man medizinische Seifen nicht durch Überfettung herstellt **[472]**, benützt man zu ihrer Gewinnung meistens das Cocosöl, das man auf kaltem Wege verseift, worauf die wirksamen Bestandteile der Seifenmasse kurz vor dem Ausgießen in die Form beigegeben werden.

Zur Herstellung einer Kaliseife von salbenartiger Konsistenz für medizinische und Desinfektionszwecke befreit man helle Ölsäure durch Ausfrieren möglichst von festen Fettsäuren und vermischt sie dann bis zur Gerinnung in der Kälte mit der berechneten Menge hochprozentiger Kalilauge. Nach Beendigung der Neutralisation erhält man eine klare sirupöse Seife, in die man Wasser, Lösungen oder unlösliche Stoffe leicht einmischen kann. Es ist zu beachten, daß 100 Tl. trockenes Kalisalz der Ölsäure 162, der Palmitinsäure 55 und der Stearinsäure 30 Teile Wasser aufnehmen, und daß ölsaures Kali schon mit 2 Tl. Wasser eine Gallerte, palmitinsaures und stearinsaures Kali jedoch erst mit 10 Tl. Wasser einen dicken Schleim geben. Daher eignet sich als Grundseife am besten die Oleatseife. **(C. Stiepel, Seifenfabr. 20, 726.)**

Die offizinelle medizinische Seife wird nach **Hager**, Handbuch II, 828, durch Eintragen von je 50 Tl. geschmolzenem Schweineschmalz und 50 Tl. Olivenöl in 120 Tl. 80° warmer Natronlauge vom spez. Gewicht 1,17 hergestellt. Man rührt etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade, fügt bis zur völligen Verseifung 12 Tl. Spiritus hinzu, verdünnt nach 1—2 Stunden mit 200 Tl. destilliertem Wasser und salzt die filtrierte klare Seifenlösung mit einer Lösung von 25 Tl. Kochsalz und 3 Tl. Krystallsoda in 80 Tl. destilliertem Wasser aus. Die oben schwimmende Seife wird abgehoben, gewaschen, abgepreßt und getrocknet. Diese Seife bildet die Grundlage für die meisten medizinischen Seifenpräparate, d. h. den Träger für die wirkenden Stoffe wie Teer, Schwefel,

Phenol, Metallsalze usw. Bei Einverleibung der letzteren ergibt sich der Nachteil, daß Seife für sich ein Reduktionsmittel darstellt, das namentlich Quecksilbersalze zu Metall reduziert und so die Haltbarkeit der Seifen herabsetzt und ihre Wirkung aufhebt. Vgl. **Seifenfabr. 1892, 6** und **1900, 726.**

Die zur Herstellung medikamentöser Seifen nötige Grundseife übt dann die geringste Reduktionskraft auf die zugesetzten Quecksilberpräparate aus, wenn man Fette mit möglichst kleiner Jodzahl, d. h. mit möglichst geringem Gehalt an ungesättigten Fettsäuren verwendet, und wenn man ferner darauf achtet, daß die noch vorhandenen ungesättigten Bestandteile frei von Leinölsäure oder deren Derivaten sind. Man kann demnach nur Rindertalg, Cocos-, Palmkern- oder Ricinusöl verwenden. Ein weiteres Moment der Reduktionskraft des Seifenkörpers bildet seine Alkalescenz, deren Erhöhung auch die Reduktionskraft steigert, deren Aufhebung z. B. durch Zugabe einer geeigneten Fettsäure die Reduktionskraft wesentlich verringert. **(W. Schrauth, Seifens.-Ztg. 42, 869.)**

Zur Gewinnung haltbarer medikamentöser Seifen hebt man vor Beimischung des Medikamentes (Natriumperborat, Quecksilberoxycyanid, Sublimat, Silberkaliumcyanid) die Reduktionskraft der aus Talg gesottenen Grundseife durch den Zusatz oxydierter (geblasener) oder sulfurierter freier Fettsäuren auf. Die benutzten Säuren, vor allen Dingen die Ricinolsäure, haben im Gegensatz zu allen anderen Fettsäuren die für den Waschvorgang wertvolle Eigenschaft, schon bei geringem Zusatz das Schaumvermögen anderer Fettsäuren wesentlich zu steigern, ohne die Erzeugnisse ranzig werden zu lassen. **(D. R. P. Anm. D. 27 921, Kl. 23 e.)**

Man kann nach **D. R. P. 197 226** medizinische Seifen in der Weise herstellen, daß man die wirksamen Bestandteile oder Drogen mit Fettsäuren extrahiert und diese fettsauren Auszüge mit Lauge oder Ammoniak auf Seife verarbeitet. Man vereinigt hier die Aufarbeitung der Drogen, die sonst durch Extraktion bewirkt wurde, mit der Darstellung der Seifen, da die Fettsäuren ein vorzügliches Drogenextraktionsmittel darstellen. Neutralfette sind wegen ihres mangelhaften Lösungsvermögens für die wirksamen Stoffe und wegen ihrer nur mit viel Ätzalkali bewirkbaren Verseifung für diesen Zweck ungeeignet.

Einen vollwertigen Ersatz für die besonders während des Krieges schwer erhaltbaren medizinischen Fettseifen erhielt man durch Verwendung der Alkali- und Erdalkalisalze der Kondensationsprodukte aus Aldehyden und Phenolen. **(D. R. P. 298 302.)**

471. Neutrale Seifen allgemein, neutralisierende Zusätze.

Verdünnt man eine heiße, wässerige Seifenlösung mit Wasser, so tritt eine an der Trübung erkennbare Dissoziation der fettsauren Salze ein, die von der zugesetzten Wassermenge und angewandten Temperatur der Lösung abhängt. Infolge dieser so leicht erfolgenden Spaltung ist die Herstellung einer absolut neutralen Seifenlösung unmöglich; auch aus völlig neutralen, festen Seifen werden beim Gebrauch — Lösen in Wasser — stets kleine Mengen Alkali in Freiheit gesetzt.

Das beste Material zur Bereitung kosmetischer Seifen ist der Rinder- oder Hammeltalg zum Unterschied vom Cocosnußöl, das beim normalen Verseifungsvorgang ein Produkt liefert, das noch große Mengen freien Alkalis enthält und daher eine empfindliche Haut angreift. Der Überschuß an Alkali läßt sich durch das stechende Gefühl feststellen, das eine auf die Zunge gebrachte Probe der erkalteten Seife hervorbringt. Dieser sog. „Stich" soll einem Alkaliüberschuß von etwa 0,25% entsprechen und es kommt ganz auf den Verwendungszweck der Seife an, ob dieser Alkaliüberschuß auf diesem oder jenem Wege vollständig oder teilweise entfernt wird. Es sind allerdings Verfahren bekannt, mittels derer man auch aus Ölfrüchten (Kopra) direkt durch Verseifung des zerkleinerten Materiales mit Ätzlauge und Zentrifugieren der aus Seifenleim und Cellulose bestehenden Masse zu einer völlig neutralen Seife gelangen soll. Siehe z. B. **D. R. P. 21 585** u. **[409]**.

Um Kernseifen völlig alkalifrei zu machen, überfettet man sie mit Lanolin oder mit Casein, das sich mit Alkali oder Alkalicarbonat zu einem nicht hydrolysierbaren Albuminat verbindet, oder man verarbeitet Malzzucker in die Seife, so daß Saccharate entstehen, die ebenfalls unlöslich sind. Auch Borax, der nach der Gleichung

$$Na_2B_4O_7 + 3\,H_2O = 2\,H_3BO_3 + 2\,NaBO_2$$

hydrolytisch zerlegt wird, liefert so freie Borsäure, die das Alkali neutralisiert, ebenso wie Wasserglas in 40grädiger Lösung Kieselsäure abspaltet, und schließlich enthalten auch manche Pflanzenschleime schwache organische Säuren, die die Neutralisation bewirken. **(K. Braun, Seifenfabr. 1905, 998.)**

Auch auf anderen Wegen versuchte man völlig neutrale Seifen herzustellen. Nach **A. P. 842 010** gewinnt man wirksame milde und doch heilkräftige Seifen in der Weise, daß man der Grundseife eine ihrem Gehalt an freien Alkali proportionale Menge eines Zinksalzes zusetzt, wobei eine Umsetzung in dem Sinne erfolgt, daß sich feinst verteiltes Zinkhydrat unter gleichzeitiger Bildung eines neutralen Salzes in der Seife abscheidet. Die Herstellung solcher neutraler Seifen erfolgt zweckmäßig durch Vermahlen der alkalischen Grundseife mit der Zinklösung, bis die alkoholische Lösung einer Probe durch Phenolphthalein nicht mehr gerötet wird. Dann kann man der Seife weitere aromatisierende Stoffe beisetzen.

Nach **D. R. P. 27 325** erhält man neutrale Seifen durch Zusatz von doppeltkohlensaurem Natron zur Seifenmasse nach der Abrichtung, wodurch das Ätzkali neutralisiert wird, indem das Bicarbonat einen Teil seiner Kohlensäure unter Bildung von kohlensaurem Alkali abgibt. Die kohlensauren Salze sollen dann mit dem überschüssigen doppeltkohlensaurem Natron ein zweidrittelsaures Salz bilden und man erhält so die neutralen sog. patentierten Normalseifen.

Um das in der kaltbereiteten Toiletteseife enthaltene freie Alkali zu neutralisieren, zerschneidet man sie in Späne und setzt sie, auf Hürden ausgebreitet, der Einwirkung von Kohlensäuregas aus, so daß das freie Natron in Natronbicarbonat übergeht. Man erhält so eine ganz neutrale Seife, die neben dem gesamten Glycerin des zu ihrer Bereitung verwendeten Fettes eine gewisse Menge Natriumbicarbonat enthält. **(Ber. 5, 1057.)**

Zur Vermeidung der schädlichen Wirkung des in der Seife enthaltenen Alkalis auf die Haut oder das Gewebe wurde in **E. P. 14 681/1885** vorgeschlagen, der Seife ein Ammoniaksalz zuzusetzen.

Oder man verseift zur Herstellung neutraler Seifen und Cremes für kosmetische Zwecke nach **Vicario**, Ref. in **Chem.-Ztg. Rep. 1909, 371,** 43 Tl. Cocosnußöl oder 50 Tl. Fett oder 50 Tl. Nuß- oder Mandelöl mit 7 Tl. bzw. 11 Tl. bzw. 9 Tl. Ätzkali, das man in 100 Tl. 95proz. Alkohol löst. Nach beendigter Verseifung wird der Alkohol abdestilliert, man verdünnt mit 50 Tl. Wasser und kann die erhaltene neutrale Seife durch Zusatz von 4% Olivenöl oder 5% Fett überfetten bzw. man kann sie durch Verrühren mit Mandelöl, Schmalz oder Cacaobutter in die entsprechenden Seifenpomaden überführen. Vgl. **Seifens.-Ztg. 1905, 256:** Herstellung völlig neutraler Seifen aus Cocosfett und Cocosfettsäuren. Das theoretisch und praktisch richtigste Mengenverhältnis zur Herstellung einer Grundseifenmischung für eine feste Grund- oder Hausseife ist: 68 Tl. Rindertalg, 22 Tl. Ätzkalilauge und 10 Tl. Ätznatronlauge von je 39° Bé. Diese Seife bewährt sich nach Zufügung von verschiedenen Heilmitteln oder von 2% Lanolin und 3% Olivenöl als medizinische bzw. überfettete Seife in jeder Hinsicht.

Stiepel fand in den Alkalisalzen der Kapryl-, Kaprin- und Laminsäure salbenartige Produkte, die auch in wässeriger Lösung vollkommen neutral reagieren.

Über Kinderseifen siehe **Seifenfabr. 1914, 812.**

472. Überfettete Seifen.

Das Überfetten der Seifen hat den Zweck, das vorhandene freie Alkali durch den Fettüberschuß zu binden, man verwendet also zur Herstellung einer überfetteten Seife von vornherein eine geringere Alkalimenge zum Verseifen oder setzt der Seifenmasse nachträglich Fett oder Öl zu. Da aber das unverseifte Öl, das nach **Unna** das freie Alkali der Seife binden soll, leicht ranzig wird, ist es besser, das Überfetten nach **Eichhoff** mit Lanolin vorzunehmen. Während also die überfettete Seife von **Unna** aus 59,3% Rindertalg, 7,4% Olivenöl, 22,2% 38grädiger Natronlauge und 11,1% 38grädiger Kalilauge mit einem Schlußgehalt von etwa 4% unverseiften Bestandteilen hergestellt wird, entsteht die **Eichhoff**sche Grundseife aus 75% Talg, 25% Olivenöl, der nötigen Natronlaugenmenge und einem zur Überfettung zugesetzten Fettgemisch von 3% Lanolin und 2% Olivenöl von der ganzen Seifenmenge.

Um einer Seife Lanolin einzuverleiben rührt man es in verflüssigtem Zustande in warmes Cocosöl ein und verseift dann erst mittels Natron- oder Kalilauge. Die geeignete Temperatur des Öles ist im Sommer 24° R und im Winter 28—30° R. Die Seife darf nicht zu dick gerührt werden; am besten ist es, man rührt sie halbdick bis der Kessel anfängt warm zu werden und gießt in mit Leinwand ausgelegte Holzformen. Die Form wird bedeckt, damit sich die Seife erhitzen kann. Am nächsten Tag wird sie aus der Form genommen und zerteilt. Vorschriften: Lanolinseife Ia: 60 kg Cochin-Cocosöl, 28 kg Natronlauge 38° Bé, 2 kg Kalilauge 38° Bé, 2 kg Lanolin. Farbe: 2 g Urangelb hell. Parfüm: 200 g Gingergrasöl; 100 g Citronellöl; 100 g Pomeranzenöl. — Lanolinseife Ia (weiß) mit Glycerin: 60 kg Cochin-Cocosöl; 28 kg Natronlauge, 38° Bé; 2 kg Kalilauge, 38° Bé; 2 kg Lanolin (weiß); 2 kg Glycerin. Das Glycerin darf der Seife erst dann zugesetzt werden, wenn die Lauge mit dem Fett vollkommen verrührt ist. Parfüm: 100 g Geraniumöl; 50 g Bergamotteöl; 100 g Terpineol; 150 g Citronenöl. Farbe: 2 g Ultramarinblau, verteilt in 200 g kochendem Wasser. (Dieses wird der Seife zugesetzt, damit sie noch weißer erscheint.) — Pilierte Lanolinseife Ia: 25 kg Ia weiße Grundseife; 25 kg IIa Grundseife; 3 kg Lanolin. Farbe: 1 g Uraningelb, hell; Parfüm: 100 g Geraniumöl, afrikanisches; 100 g Petitgrainöl; 50 g Citronenöl; 175 g Pomeranzenöl; 45 g Bergamotteöl; 90 g Benzoetinktur; 5 g Cumarin; 5 g Canangaöl. — Pilierte Lanolinseife Ia (weiß): 50 kg Talggrundseife; 3 kg Lanolin (weiß). Parfüm: 100 g Linaloeöl; 50 g Lavendelöl; 40 g Geraniumöl, afrikanisches; 40 g Canangaöl; 40 g Spiköl; 30 g Bergamotteöl; 30 g Jonon; 50 g Terpineol; 20 g Rosenöl, echt. 2 g Ultramarinblau. **(Seifens.-Ztg. 41, 1278.)**

Das unter dem Namen Eulanin in den Handel kommende Gemisch von Wollfettalkoholen, das durch Spaltung des Wollfettes und nachfolgende Destillation gewonnen wird, ist ein hellgelbes, durchsichtiges, sirupöses Öl, das als Überfettungsmittel in der Toilettenseifenindustrie dient. Es soll die üblichen Überfettungsmittel, tierische Fette, Olivenöl, besonders aber das mit Wasser leicht mischbare, jedoch zum Ranzigwerden neigende Lanolin ersetzen und den Seifen jene Schaumfähigkeit erhalten, die ihnen beim Zusatz der genannten älteren Überfettungsmittel verloren ging. **(W. Schrauth, Seifens.-Ztg. 41, 1150.)**

Zur Bereitung einer neutralen Seife versetzt man 1 kg geschmolzenes, auf 32° abgekühltes Cocosöl zunächst unter beständigem Rühren mit 0,5 kg Natronlauge (1,38), verdünnt, wenn der Verseifungsprozeß eingeleitet und vorgeschritten ist, mit 3 l destilliertem Wasser, erwärmt die Masse bis sie gleichförmig fließt, gießt nun in kleinen Posten sulfooleinsaures Ammoniak hinzu, läßt das sich bildende Ammoniak entweichen und fährt so fort, solange noch Ammoniak entbunden wird. Im großen setzt man die durch einen Vorversuch bestimmte Menge Sulfooleinsäure auf einmal hinzu, und zwar dann, wenn das Seifengemisch sich zu verdicken beginnt, und erzielt so eine Verflüssigung der Masse, die so lange andauert, als Ammoniak entweicht. Auch überneutrale Seifen lassen sich durch überschüssiges sulfooleinsaures Ammoniak erzeugen. Diese neutralen Seifen vermögen Quecksilbersublimat unzersetzt festzuhalten. **(D. R. P. 38 457.)**

Zur Herstellung einer neutralen Seifenpaste setzt man einer alkalischen Grundseife ein neutrales, diricinusölschwefelsaures Alkali enthaltendes Alkalisulforicinolat in solchem Überschuß zu, daß nicht nur das freie, sondern auch das beim Gebrauch der Seife infolge Hydrolyse freiwerdende Alkali unter Abspaltung des Glycerinrestes durch das diricinusölschwefelsaure Alkali gebunden wird. Man erhitzt z. B. 15 Tl. des letzteren mit 10 Tl. geschmolzener weicher Kaliseife auf etwa 90° und erhält ein dauernd neutrales, die Haut geschmeidig machendes Produkt von hoher reinigender Kraft auch in kaltem Wasser, da das Sulfonierungsprodukt als Fettlösungsmittel wirkt. **(D. R. P. 236 295.)**

Durch Zusatz eines Überschusses dieser hochschmelzender Fette oder Wachsarten zu Fetten oder Fettsäuren, die auf Schmierseifen verarbeitet werden sollen, entfernt man auch die letzten Reste freien Alkalis aus den festen Kaliseifen des **D. R. P. 248 657 [434]** und erhält so völlig neutrale medizinische Toiletteseifen.

Zahlreiche Vorschriften zur Herstellung dieser und besonders der überfetteten Seifen auch in Form von Pulvern oder Cremes finden sich in dem im nächsten Abschnitt genannten Buche von **Eichhoff, S. 52.**

473. Eiweißseifen allgemein. Hühnereiweiß-, Albumoseseifen.

Die Eiweißstoffe besitzen die Eigenschaft, das bei der langsamen oder schnellen hydrolytischen Spaltung der Seifen frei werdende Alkali zu binden, so daß sich ein Zusatz von Eiweiß in hervorragender Weise zur Gewinnung neutraler haltbarer Seifen eignet.

Die den Seifen zugesetzten Eiweißkörper wirken wegen ihres amphoteren Charakters als milde Neutralisationsmittel. Casein, als billigster Eiweißkörper, wurde ursprünglich als rohes Fällungsprodukt der Magermilch verwendet, doch ersetzte man das leicht ranzig werdende Material später durch fettfreies und griff schließlich zur Trockenmilch. Auch Eieralbumin in Form von Hühnereiweiß oder als solches mit Formaldehyd vorbehandelt (Rayseife) werden den Seifen zugesetzt, doch dürften sich besonders, wenn es auf völlige Neutralität ankommt, Albumosen besser eignen, da die albumosensauren Salze bei der Hydrolyse weit beständiger sind als die Albumine. Die Albumosenseifen bilden daher auch die Grundlage für medikamentöse Seifen, denen übrigens auch häufig Blutalbumin, Sapalbin, Gliadin und Glutenin **(Bd. IV [467])** zugesetzt werden. **(W. Schrauth, Seifens.-Ztg. 41, 927.)**

Eine durch besonders gute Eigenschaften ausgezeichnete Eigelb-Toilettenseife stellten **Augier** und **Robert** nach **Dingl. Journ. 1851, II. 144** in folgender Weise her: Man rührt Eidotter unter vorsichtigem Erwärmen bis es genügend eingetrocknet beim Pressen Öl absondert, verseift dieses Öl mit Ätzkalilauge, vermischt gewöhnliches Eidotter mit 5—6% des so verseiften Eieröles, fügt ferner für je 30 g Eigelb 1 g gepulvertes Stärkemehl zu, parfümiert und preßt die Masse in Formen.

Nach **D. R. P. 112 456** gewinnt man eine eiweißhaltige Seife durch Verrühren des Hühnereigesamtinhaltes mit Formaldehyd und Vereinigung dieses Produktes mit dem Fett und der Lauge vor der Verseifung auf kaltem Wege. Dadurch wird das Gerinnen des Eiweißes ausgeschlossen und zugleich wird durch die Behandlung mit Formalin die Ausscheidung von zähem, gelatinösem Alkalialbuminat verhindert. Die Seife ist, da sie kein überschüssiges Wasser, Alkali oder freie Fettsäuren enthält, unbegrenzt haltbar und neigt auch nach jahrelanger Aufbewahrung nicht zum Schwinden oder Ranzigwerden. Beispiel: Dem zur Bereitung der Seife nötigen Fette (z. B. 500 g Cocosbutter) wird bei entsprechender Temperatur (35—40° C) die Lauge (450 g, und zwar 100 g Natriumhydroxyd gelöst in 330 g Wasser) zugesetzt und dann sofort der mit Formalin (6 g 40proz.) innig vermengte und filtrierte Albuminzusatz (200 g) beigegeben. Das Ganze wird unter fortwährendem Rühren auf kaltem Wege wie üblich verseift. Der dickflüssige Seifenleim wird in mit Tuch ausgelegte Kästen gegossen und sodann der vollständigen Verseifung überlassen. Der Formaldehydzusatz ermöglicht es, der kalt gerührten Seife einen hohen Prozentsatz von Albumin zuzufügen, das dabei in seinen Eigenschaften unverändert erhalten und bei Gebrauch der Seife reaktionsfähig bleibt. Die beschriebene Seife ist von allen Mängeln, die sonst kaltgerührten Seifen anhaften frei, und übt, insbesondere infolge des beim Gebrauch der Seife noch vollständig reaktionsfähigen, auf das Alkali neutralisierend wirkenden Albuminzusatzes keine schädlichen Reize auf die Haut aus. Infolgedessen bleibt auch die empfindlichste Haut selbst bei sehr häufiger Benutzung der Seife glatt und geschmeidig und wird gegen äußere Einflüsse, wie Frost, Hitze oder Nässe, äußerst widerstandsfähig.

Nach einer Abänderung des Verfahrens stellt man die eiweißhaltige Seife her durch Verreiben von Eiweiß und Eidotter, zusammen oder jedes für sich, mit Methyl- oder Äthylalkohol zu einem

dicken, krümligen Brei, der nach Entfernung des Alkohols mit Vaselin oder Wollfett zu einer gleichmäßigen Salbe verrührt und der neutralen Grundseife zugesetzt wird (Rayseife des Handels). Nach einem weiteren Zusatz setzt man das mit Formaldehyd behandelte Albumin der normal weiter zu verarbeitenden Seifenmasse zu. **(D. R. P. 122 354 und 134 933.)**

Nach **D. R. P. 188 187** setzt man zur Gewinnung neutraler Seifen einer Kaligrundseife etwa 10%, einer Natronseife ca. 8% Albumosen, also nicht koagulierbare Spaltungsprodukte der Eiweißkörper zu. Um das bis dahin verwendete Eiweiß unkoagulierbar zu machen mußte man Formaldehyd oder Fette zusetzen; letztere hatten den Nachteil, daß die Eiweißteilchen wegen der umgebenden Fettschicht bei der Hydrolyse nur langsam in Wirkung treten konnten. In vorliegendem Falle erhält man Seifen, deren nichtkoagulierbare Albumose das bei der Hydrolyse auftretende Alkali festhalten. Überdies vermehren die Albumosen die Schaumkraft der Seife. Nach **D. R. P. 221 623** verfährt man einfacher in der Weise, daß man Herstellung der Seife und Zusatz der Albumosen in einer Operation vereinigt.

474. Andere Eiweißseifen.

Nach **D. R. P. 193 562** verwendet man an Stelle des Hühnereiweißes ein Spaltungsprodukt des Caseins zur Herstellung neutraler Seifen. Man löst das Casein in Alkali und fällt es aus der stark verdünnten Lösung durch eine flüchtige Säure aus, filtriert, preßt, löst bei 40—50° in Spiritus, neutralisiert mit etwas alkoholischer Lauge und verarbeitet die Lösung mit der Seife durch Pilieren oder löst direkt Seifenspäne in ihr bis die gewünschte Konsistenz erreicht ist. Die so resultierenden neutralen Caseinseifen mit 50% Eiweißgehalt sind besonders für kosmetische Zwecke geeignet. Bei diesem Verfahren der Herstellung von Eiweißseifen wird die Überführung des Albumins vor der Hydrolyse in Alkalialbuminat verhindert und damit der Mißstand vermieden, daß das freiwerdende Alkali Ätzwirkungen äußert. Nach **D. R. P. 112 456, 122 354 und 134 933** (Formaldehydbehandlung), auch bei Lanolinzusatz wird die Verbindung des Eiweißes mit dem bei der Hydrolyse freiwerdenden Alkali beeinträchtigt bzw. durch das Fett die Einführung größerer Mengen Eiweiß verhindert.

Über das Casein in der Seifenfabrikation siehe auch **Seifens.-Ztg. 1905, 196.**

Zur Herstellung seifenhaltiger Eiweißkörper schüttelt man wässerige oder schwach kochsalzhaltige Seifenlösung längere Zeit mit koaguliertem, tierischem Eiweiß und trennt, wenn dieses die Seifen vollständig adsorbiert hat, das seifenhaltigen Koagulum vom flüssigen Teil der Mischung. Dieses Präparat gibt seinen Seifengehalt nur an Suspensionen ab, die Seife zu binden vermögen, und eignet sich deshalb zur Herstellung kosmetischer oder medizinischer Seifen, besonders mildwirkender Seifenpasten oder Seifenstuhlzäpfchen, in getrocknetem Zustande jedoch auch als pulverförmiges Zahnreinigungsmittel, das auch empfindliches Zahnfleisch nicht angreift und doch die Zähne reinigt. **(D. R. P. 284 469.)**

Nach **D. R. P. 265 538** setzt man der Seifenmasse zur Herstellung medizinischer Seifen bis zu 10% defibriniertes Blut oder frische oder konservierte Tierblutsera zu, die man durch Zusatz geringer Mengen Borsäure, Salicylsäure, Formaldehyd usw. konserviert. Das defibrinierte Blut bzw. die Tiersera stellen die billigste Eiweißquelle dar und darum eignen sie sich besonders zur Herstellung von Eiweißseifen um so mehr, als das Tierblutserum reichlich Globuline enthält, die auf Grund ihrer Acidität die wässerigen Seifenlösungen weitgehend neutralisieren, ohne indessen die aus ihren Salzen verdrängten Fettsäuren zur Ausscheidung zu bringen.

Nach **Ö. P. Anm. 7748/1907** wird eine Keratinseife hergestellt durch Verseifen einer Lösung von Keratin (Hornsubstanz) mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien.

Nach **E. P. 24 304/1911** setzt man einer Seife zur Erhöhung der Waschwirkung Hefe zu. Man verfährt beim Zusatz der Brauereihefe zu Seife in der Weise, daß man die Hefe zuerst alkalisch wäscht und das erhaltene gelatinöse Produkt mit geschmolzenen Ölen oder Fetten in der Hitze behandelt, wobei Produkte entstehen, die verseifbar sind und mit den Ölen oder Fetten Seifen bilden.

Nach **D. R. P. 239 828** gewinnt man eine Seife durch Behandlung von Protein oder proteinhaltigen Stoffen (**E. P. 5620/1909** z. B. Cerealiensamen, Ölkuchen) mit konzentrierten alkalischen Lösungen und Vereinigung dieser alkalisierten Stoffe mit Fettsäure.

Nach **D. R. P. 248 958** werden Pflanzeneiweißstoffe vor ihrer Verwendung als Seifenzusatzmittel mit Glycerin erwärmt und so zur Quellung gebracht, wodurch man eine zähe kautschukartige Masse erhält, die man mit 70% Seifenspänen zur gleichmäßigen Seifenmasse verarbeitet. Man erhitzt beispielsweise 10 g trockenes Gliadin oder Glutenin (aus Weizen) mit 20 kg 30grädigem Glycerin in einer heizbaren Knetmaschine auf 120°, und verarbeitet die zähe Masse in der Piliermaschine mit 70 kg Grundseife in Spanform.

Die Feststellung, daß die Eigenschaften der Seife durch Zusatz einer Lösung von Kleber in Ätzkali wesentlich verbessert werden, wurde schon von **W. Lorberg** in **Ber. d. d. chem. Ges. 1872, 800** publiziert.

Ein eiweißhaltiges, seifenartiges Reinigungsmittel erhält man nach **A. P. 1 027 744** durch kaltes Vermischen von 25 kg Maiskeimmehl mit 24 kg konzentrierter, 42% Ätznatron enthaltender Sodalösung bis sich ungefähr 3,85 kg des Ätznatrons mit dem Pflanzenmaterial ver-

einigt haben; dann neutralisiert man den Alkaliüberschuß durch Verseifung mit 17 kg Ölsäure oder 21 kg Cocosnußöl, verrührt die Paste mit 31 kg Wasser und erhält in etwa 1/2 Stunde die beliebig auf Riegel, Tafeln oder Pulver verarbeitbare Seife.

Eine Beschreibung verschiedener Verfahren zur Herstellung von eiweißhaltigen Seifen von **W. Dahse** findet sich in **D. Parfüm.-Ztg. 5, 186.**

475. Metall-(-salz-), Metalloidseifen. — Formaldehydseife.

Zur Herstellung von Seifen, die lösliche Fluoride enthalten, setzt man der Seife während oder nach ihrer Fertigstellung oder dem zu verseifenden Fett vor dem Zusatz des Verseifungsalkalis die Fluoride in Form des Reaktionsgemisches aus Silicofluoriden und Alkali zu. Der Vorteil des Verfahrens beruht auf der Möglichkeit, die Fluoride nicht isolieren zu müssen, was infolge der ungünstigen Form des Kieselsäurehydrats und der durch die schwere Löslichkeit der Fluoride bedingten großen Flüssigkeitsmengen schwierig und kostspielig ist. **(D. R. P. 256 886.)**

Onadal ist eine 3proz. Seifenlösung, die 1% Jodkalium, etwas Alkohol und kleine Mengen ätherische Öle enthält. **(C. Mannich und G. Leemhuis, Apoth.-Ztg. 29, 82.)**

Nach **Deite, S. 322,** erhält man eine wirksame, kalt gerührte Jodseife durch Zusatz einer Lösung von 1 kg Jodkalium in 1 l heißem Wasser zu einem bei 35° verseiften Gemenge von 5 kg Cocosöl, 2,5 kg Ricinusöl, 2,5 kg Talg und 5 kg 39grädiger Ätznatronlauge.

Nach **E. P. 584/1912** setzt man gewöhnlicher Seife zur Gewinnung eines den Schweiß zersetzenden Präparates ein Gemenge von Borsäure, krystallisierter Chromsäure, Chlornatrium, bleifreier Salicylsäure, Alkohol, Chromacetatlösung, Cocosöl, Ätznatron und Salzwasser zu.

Zur Darstellung eines aktiven Sauerstoff enthaltenden, wegen seiner geringen alkalischen Reaktion zur Herstellung medizinischer oder kosmetischer Präparate besonders geeigneten Calcium-Aluminiumborates löst man 55 Tl. Aluminiumchlorid und 13 Tl. Borsäure in 100 Tl. 10proz. Wasserstoffsuperoxyd, setzt weiter die aus 25 Tl. Ätzkalk bereitete Kalkmilch zu und erhält so ein Enderzeugnis, das 24% Tonerde, 16% Calciumoxyd, 18% Borsäureanhydrid, 5% aktiven Sauerstoff und 37% Krystallwasser enthält. **(D. R. P. 250 074.)**

Zur Herstellung einer antiseptischen Seife schmilzt man gewöhnliche Haushaltungsseife im Dampfbad und setzt ihr unter kräftigem Rühren 20% wasserhaltiges etwa 50proz. Zinksuperoxyd zu, das sich im Gegensatz zu Natriumsuperoxyd nicht zersetzt, ferner keine ätzenden Eigenschaften besitzt und direkt heilend wirkt. **(D. R. P. 157 737.)**

Über Bereitung einer flüssigen Eisenseife durch Einkochen von 12 Tl. Ölsäure, 3 Tl. Eisenfeile und 1 Tl. Wasser bis zum Sirup siehe **E. J. Král, Pharm. Zentrh. 1864, Nr. 49.**

Zur Herstellung einer heilkräftigen kosmetischen Wismutseife verseift man nach **E. Wagner, Chem.-Ztg. Rep. 1911, 230,** ein auf 50° erwärmtes und dann auf 32° abgekühltes Gemenge von Cocosbutter und Wollfett mit Natronlauge, die man in dünnem Strahle einlaufen läßt, setzt der Seifenmasse gleichzeitig mit dem Parfüm (Lavendelöl, Terpineol, Bergamotteöl und Patschuliöl) die Wismutverbindung entweder als basisches Nitrat oder als Gallat zu und knetet die Masse nach völligem Erkalten.

Zur Gewinnung einer als Anstrich-, Imprägnierungs- oder Desinfektionsmittel geeigneten Metallseifenlösung verrührt man Lösungen von Alkali- oder Ammoniumseifen mit roher Carbolsäure, Phenolen oder Kresolen unter Zusatz von so viel einer wässerigen Metallsalzlösung, als nötig ist, um ganz oder teilweise unlösliche oder wasserlösliche Produkte zu erhalten. Nach einer anderen Ausführungsform löst man Fett- oder Harzsäuren in Phenolen und behandelt diese Lösung mit Metalloxydverbindungen bzw. Alkalien oder vermischt fertige Metallseifen mit Phenolen und Alkaliseifen und führt schließlich die wasserunlöslichen Verbindungen von Metallseifen in Phenol mittels Alkaliseifen in lösliche Verbindungen über. **(D. R. P. 148 794.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens ersetzt man die Phenole ganz oder teilweise durch Teer- oder Erdölkohlenwasserstoffe, die ebenfalls geeignet sind die Metallseifen in Lösung zu halten. **(D. R. P. 148 795.)**

Zur Erhöhung der Waschwirkung von Seifen und zur dauernden Erhaltung ihrer Neutralität setzt man ihnen je nach der Verwendungsart für Haus-, Gewerbe-, medizinische oder kosmetische Zwecke in der Menge von 5—10% (berechnet auf die Fettsäuremenge) Salze des Magnesiums, Aluminiums oder Zinks zu, die sich mit Alkali zu unlöslichen, schwach basischen Metallverbindungen umsetzen. Zersetzt man dann die Metallverbindung mit so viel überschüssigem Alkali, daß in der fertigen Seife noch etwa 1—2% freies Alkali vorhanden sind, so erhält man Emulsionen, die die angestrebte höhere Waschwirkung besitzen. **(D. R. P. 307 581.)**

Eine Formaldehydseife besteht aus 1000 Tl. Sapo kalinus, 400 Tl. Wasser, 240 Tl. 40proz. Formaldehydlösung, 5 Tl. Oleum Citronellae, 5 gtts. Oleum Eucalypti. **(Pharm. Ztg. 1912, 979.)**

Die im Handel befindliche Formoformseife, die desinfizierend und desodorierend wirkt, und als Heilmittel für Analekzeme (Wolf) empfohlen wird, enthält nach einer Angabe von **Heinz** in **D. med. Wochenschr. 1921, 835** 10% Paraformaldehyd.

Eine Formaldehydschmierseife von guter Transparenz und hoher Wirksamkeit erhält man nach **Croner, Seifens.-Ztg. 1921, 8** durch Behandlung eines Gemisches von gewöhnlicher und Oxyfettsäure mit Kalilauge und Formaldehyd. Es bleibt fettsaures Kali ungelöst und in

der so entstehenden Masse scheidet sich formaldehydoxysaures Kali aus, da der Formaldehyd das Kalisalz der Oxysäuren zu lösen vermag, vermutlich dadurch, daß sich Doppelbindungen bilden. Vgl. auch den Abschnitt „Desinfektion“ [569.]

476. Quecksilber- und Silbersalzseifen.

Über antiseptische Quecksilberseifen berichtet **Schrauth** in **Archiv für Dermatologie und Syphilis 1910, Heft 1.** Siehe auch **Seifens.-Ztg. 1908, 326** und **1911, 1234.**

Der Zusatz von Quecksilbersalzen zu Seifen ist schon in **D. R. P. 49 119** anempfohlen.

Über desinfizierende Seifen siehe **W. Schrauth, Chem. Zentr.-Bl. 1910, I, 583.** Verfasser bespricht die Carbolseifen, Formaldehydseifen, Lysoform **(D. R. P. 141 744, 145 390),** und die Marmoralpräparate, widerrät die Herstellung von Sublimatseifen, empfiehlt dagegen Zusatz von Quecksilberverbindungen, die das Quecksilber in nicht ionisierbarer Form durch Schwefel, Stickstoff oder Kohlenstoff an organische Reste chemisch gebunden enthalten. Siehe auch die Asurolseifen des **D. R. P. 216 828.**

Zur Bereitung antiseptischer Seifen setzt man dem Seifenmaterial während der Verarbeitung oder der fertigen Seife die nach **D. R. P. 132 660** erhaltbaren organischen Verbindungen des Quecksilbers mit Phenolsulfosäuren in der Menge von 0,15—5% zu. Schon eine 1proz. derartige Seife besitzt hohe antiseptische Eigenschaften. **(D. R. P. 137 560.)** Eine derartige Sublimatersatzseife mit löslichem Quecksilberalbuminat bereitet, kam als Sapoderminseife in den Handel.

Nach **D. R. P. 216 828** setzt man einer Grundseife alkalisch reagierende Alkalisalze komplexer Quecksilbercarbonsäuren der aliphatischen oder der aromatischen Reihe z. B. oxyquecksilberfettsaure Alkalisalze oder oxyquecksilbersalicylsaures Natron zu und erzielt so gegenüber den quecksilbersubstituierte, phenoldisulfosaure Salze enthaltenden Seifen größere Tiefenwirkung. Die Seifen des vorliegenden Verfahrens sind wesentlich haltbarer als Sublimatseifen Nach dem Zusatzpatent **233 437** werden diese Seifen statt mit Hilfe der alkalisch reagierenden Alkalisalze komplexer Quecksilbercarbonsäuren, mit Hilfe dieser Säuren selbst hergestellt. Sie sind gegen Alkali vollkommen beständig, so daß man nicht nur neutrale, sondern auch alkalische Seifenmassen verwenden kann, und lösen sich in der Seifenmasse glatt auf.

Da es nicht möglich ist mit Hilfe von Carbolsäure eine brauchbare desinfizierende Seife herzustellen, und auch das den Seifen zugesetzte Sublimat sich in kurzer Zeit unter Bildung von fettsaurem Quecksilber umsetzt, wird in **D. R. P. 246 880** empfohlen, einer medizinischen Natrongrundseife 2% o-Oxyquecksilberphenol zuzusetzen.

Über Herstellung und Wirkungsweise der Afridolseife, die aus einer Grundseife mit 4% oxyquecksilber-o-tolylsaurem Natrium besteht und mit Erfolg bei parasitären und bakteriellen Haut- und Haarkrankheiten verwendet wird, siehe **W. Schrauth** und **W. Schöller, Med. Klinik 1910, Nr. 36.**

Zur Herstellung von Lösungen schwerlöslicher Quecksilbersalze (Quecksilberchlorid) in Ölen und Fetten mischt man sie in alkoholfreiem Äther oder wasserfreien Ketonen gelöst mit den Ölen oder Fetten und entfernt das Lösungsmittel durch Destillation. Man vermag so genau dosierte oder auch übersättigte Lösungen von Quecksilbersalzen in Ölen herzustellen. **(D. R. P. 246 507.)**

Zur Gewinnung quecksilberhaltiger Seifen, die das Quecksilber in nicht ionisierbarer Form enthalten, bringt man Mercuriacetat und Fettsäuren der Ölsäurereihe in alkoholischer Lösung zur Reaktion und führt das Produkt nach Ersatz des Essigsäurerestes durch Halogen mittels Halogenalkalis in Alkalisalze über. Man erwärmt z. B. eine Lösung von 100 Tl. Ölsäure in 500 Tl. Methylalkohol gelinde mit 114 Tl. Mercuriacetat, bis eine Probe der Lösung beim Eingießen in überschüssige Natronlauge kein Quecksilberoxyd mehr abscheidet, gießt die Lösung dann in eine Lösung von 30 g Kochsalz in 1 l Wasser, trennt die abgeschiedene Fettsäure ab, löst sie zur Reinigung in Äther oder Benzol und filtriert nach vollständiger Klärung. Nach Verdunstung des Lösungsmittels nimmt man die Säure mit Alkohol auf, neutralisiert mit alkoholischer Natronlauge, dunstet den Spiritus ab und erhält die Seife nach scharfem Trocknen im Vakuum als gelbliche, hornartige, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Masse. In ähnlicher Weise verarbeitet man 50 Tl. Erucasäure in 200 Tl. Methylalkohol mit 47 Tl. Mercuriacetat. **(D. R. P. 271 820.)**

Nach **D. R. P. 242 776** wird die desinfizierende Wirkung einer Kresolseifenlösung erhöht, wenn man ihr für 15 Tl. 1,57 Tl. Silbernitrat und 0,51 Tl. Kalilauge in wässerigen Lösungen zufügt, bis zur Reduktion auf dem Wasserbade erhitzt, dialysiert und auf 100 Tl. verdünnt. Das Silber wird bei diesem Vorgang in kolloidaler Form ausgeschieden.

Zur Herstellung einer Seife, die 15% kolloidales Silber enthält, mischt man nach **D. R. P. 228 139** 68,62 Tl. geschmolzene Kaliseife mit einer konzentrierten, wässerigen Lösung von 23,61 Tl. Silbernitrat, fügt 7,77 Tl. Kalilauge in wässeriger Lösung hinzu und reduziert das Silbersalz z. B. mit 6,28 Tl. Hydroxylamin. Unter Aufschäumen scheidet sich kolloidales metallisches Silber ab, und man bringt die grünlichbraune Seife durch Eindampfen auf die gewünschte Konsistenz. In der Patentschrift finden sich weitere Vorschriften zur Herstellung von Seifen, die kolloidales Quecksilber, Quecksilberoxyd, weißes Präzipitat und kolloidales Zinkoxyd enthalten. — Vgl. [508].

477. Schwefel- (Selen-, Tellur-)seifen.

In Schwefelseifen ist der wirksame Bestandteil der Schwefelwasserstoff, in Teerschwefelseifen hingegen der fein verteilte Schwefel. Am einfachsten gewinnt man die allerdings nicht haltbare Schwefelseife durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von Schwefelleinölseife in Glycerin und Alkohol oder durch Beimischen von Schwefelblumen zu der Seifengrundmasse. Wesentlich wirksamer werden die Seifen dann, wenn man statt der Schwefelblumen kolloidalen Schwefel (**Bd. IV [67]**) verwendet, der zwar teurer ist, von dem jedoch geringe Mengen genügen, um dieselbe Wirkung hervorzubringen. Nach Angaben von **Kühl** in **Seifens.-Ztg. 1921, 400** erhält man besonders wirksame Teerschwefelseifen durch Zusatz von 5—10% Holzteer und 0,5—1% kolloidalem Schwefel zur Seifengrundmasse.

Eine zusammenfassende Arbeit von **J. F. Sacher** über Sulfidseifen als Vorbeugemittel gegen Metallvergiftungen findet sich in **Seifens.-Ztg. 1912, 390.** (Vgl. auch **S. 894.**) Diese flüssigen Sulfidseifen sind, wie Verfasser hervorhebt, nur sehr wenig haltbar, da sich das Alkalisulfid unter dem Einfluß von Feuchtigkeit, Luft und Kohlensäure bald zersetzt. Man verwendet daher zweckmäßig eine Lösung von 10 Tl. Naturkornseife in 70 Tl. 70proz. Alkohol und eine Lösung derselben Menge käuflichen Ammoniumsulfids in Wasser, die man vor dem Gebrauch vereinigt und getrennt oder auch in vereinigtem Zustande längere Zeit aufbewahren kann, da sich das Ammoniumsulfid besonders bei Gegenwart von Alkohol wesentlich langsamer zersetzt als die entsprechenden Kali- oder Natronverbindungen. Das beste Händereinigungsmittel für Metallarbeiter soll aber doch der Chlorkalk sein.

Die im Handel befindlichen Sulfidseifen für Metallarbeiter werden nach **D. R. P. 164 322** und **223 119** in der Weise hergestellt, daß man ein aus Schwefel und Zucker ohne bzw. mit Soda erhaltenes Reaktionsprodukt, die Zuckerschwefelleber, den in bekannter Weise gewonnenen Seifen zusetzt. Besonders das Blei wird nach Untersuchungen von **G. Hahn** und **A. Peschka, Wiener klin. Rundsch. 1910, Nr. 48** u. **49,** vollständig von der Epidermis entfernt, und diese Seifen eignen sich daher in erster Linie als Händewaschmittel, können aber natürlich auch zur Herstellung von Schwefelbädern benützt werden.

Eine Seife für Bleiarbeiter wird nach **D. R. P. 189 873** hergestellt durch Zusatz genügender Mengen von Schwefelalkalien und Vaselin zu einer Grundseife; die geformten Stücke werden mit einem luftundurchlässigen Überzug versehen.

Die Nenndorfer Schwefelseife wird je nach dem Hersteller und nach der Sorte in verschiedenen Stärken auf den Markt gebracht und enthält zwischen 19,5% und 15,8% Wasser, 84,5—71,4% Seife, 15,2—28,1% Quellenniederschlag, 10,6—22,6% Humus und Silicate und 0,1—1,61%, in dem **Jacobi**schen Präparat aber 2,38—5,66% Schwefel. **(S. Kroll, Apoth.-Ztg. 29, 234.)**

Die Thiosapole, das sind Toilettenseifen, die für kosmetische und dermatologische Präparate Verwendung finden können, werden nach **D. R. P. 71 190** hergestellt durch Erhitzen natürlicher Fette und Öle mit Schwefel auf 120—160°, wobei sich der Schwefel an die ungesättigten Kohlenwasserstoffreihen anlagert. Die so erhaltenen Thiosäuren und Thiofette werden für sich oder unter Zusatz ungeschwefelter Fette und Öle oder Fett- und Harzsäuren bei niederen Temperaturen durch Basen verseift. Man verreibt z. B. die Schwefelfettsäuren mit der äquivalenten Menge Alkali bei etwa 25° und preßt die Lauge von der gebildeten Seife ab, oder man arbeitet in alkoholischer Lösung und dampft nach der Neutralisation bei etwa 50° im Wasserbade zur Trockne. Um die geschwefelten Stoffe auch bei höherer Temperatur verseifen zu können, verschmilzt man sie mit der dem gewünschten Schwefelgehalt der Seife entsprechenden Menge des leichtverseifbaren Cocosöles und läßt die Masse bis zur Verseifung mit starker Alkalilauge bei gewöhnlicher Temperatur stehen. In der Schrift ist ferner die Herstellung von Thiosapolnatrium und von Thiosapolcocosseife beschrieben.

Nach **D. R. P. 191 900** wird eine flüssige Seife, die aktiven Schwefel enthält, hergestellt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in 4 Tl. der Lösung einer Seife aus 20 Tl. Leinöl und 27 Tl. Kalilauge (spez. Gewicht 1,128) in einem Gemenge von 5 Tl. Glycerin und 1 Tl. 90proz. Weingeist. Die Seife eignet sich besonders zum Waschen behufs Verhütung von Metallvergiftungen und zur Behandlung von Hautkrankheiten.

Zur Gewinnung des Schwefels (Selens) in kolloidaler löslicher, zur Bereitung von Schwefelseifen geeigneter Form leitet man in ein indifferentes, mit Wasser nicht mischbares, flüchtiges Lösungsmittel (Schwefelkohlenstoff, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff) Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff bzw. die Selenverbindungen ein und erhält so eine zuerst orangefarbene, dann opakgelbe Flüssigkeit, die schon während des Einleitens Niederschlag absetzt. Dieser Bodensatz wird filtriert, vorsichtig getrocknet und löst sich, unter Sauerstoffabschluß aufbewahrt, in Wasser, Glycerin und Fett. **(D. R. P. 262 467.)** — Vgl. **Bd. IV [67].**

Zur Gewinnung eines wasserfreien, seifenartigen Produktes, das chemisch gebundenen Schwefel enthält, erhitzt man 100 g technisches Ricinusöl mit 30 g wasserfreiem Natriumthiosulfat nach **D. R. P. 258 655** unter Rühren auf 290° und erhält so nach Beendigung des Schäumens in etwa 25 Minuten ein wasserlösliches, salbenartiges Seifenprodukt. Leinöl gibt ebenso bei 260° in 16—17 Minuten ein nach dem Erkalten fest werdendes Produkt und Rindstalg bei derselben Temperatur in 20—21 Minuten eine harte Seife. Bei 270—300° zerfällt das Thiosulfat in Schwefelnatrium und Natriumsulfat, wobei das erstere im Entstehungszustande

besonders energisch auf Öle und Fette einwirkt; man gelangt so zu seifenartigen Produkten, die als dermatologische Präparate Verwendung finden.

Zur Bereitung geruchloser Präparate aus Polysulfiden verkleistert man Stärke in einer Lösung von Natriumpolysulfid in Wasser oder mischt trockene Stärke mit trockenem Alkalipolysulfid und kann diese Produkte entweder getrocknet bzw. trocken aufbewahren oder gleich in Seife verarbeiten, woselbst sie dann in Berührung mit Feuchtigkeit zur Wirkung gelangen. Die Alkalität der Seifen wird durch dieses Verfahren so weit herabgesetzt, daß sie keinen Schwefelwasserstoff mehr abspalten. **(D. R. P. 259 650.)**

Das Verfahren der Kautschukvulkanisation nach **(D. R. P. 260 916)** mit Selenchlorür oder Tellurchlorid **[26]** läßt sich auch auf Rüböl anwenden. Man erhält so aus je 100 Tl. des Öles und Benzin z. B. mit 25 Tl. Selenchlorür ein seifenartiges Faktisprodukt, das sich für medizinische Zwecke insbesondere zur Krebsbehandlung eignet.

478. Phenol- (Kresol-), Salicylsäureseifen.

Nach **Unna** sind Carbolseifen so gut wie wertlos, da sie nur, wenn sie freies Alkali im Überschuß enthalten (also ätzend wirken), imstande sind den Phenolkörper festzuhalten.

In **Pharm. Ztg. 58, 676** bringt **O. Schmatolla** die Vorschrift zur praktischen Darstellung haltbarer, flüssiger Kresolseife (Liquor Cresoli saponatus). Siehe auch Abschnitt Desinfektion **[565]**.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 950** wird eine Carbolseife mit 250—300% Ausbeute hergestellt durch Verseifen von 70 kg Palmkernöl, 20 kg Talg und 15 kg Harz mit 50 kg 38grädiger Natronlauge bei 80°. Man füllt die klare, dicke Seife mit 40—50 kg 18grädiger Pottaschelösung, 40—50 kg Salzwasser und 20—25 kg Wasserglas, das man mit 3—4 kg 38grädiger Ätznatronlauge vermischt hat. Nach der Abrichtung fügt man ein Gemenge von 15 kg roher Carbolsäure und 15 kg 30grädiger Pottaschelösung in der Wärme bei und arbeitet tüchtig durch.

Nach **A. P. 941 888** erhält man gelbe, geruchlose, in Wasser lösliche Seifenlösungen von geringerer Giftigkeit und höherer Desinfektionskraft als die Kresolseifenlösungen durch gelindes Erhitzen von 50 Tl. einer 80proz. Lösung von ricinolsaurem Kalium oder irgendeiner anderen, neutralen, sauren oder sulfonierten Seife mit 50 Tl. Chlor-m-Kresol.

Nach **A. Boos, Pharm. Ztg. 1909, 118** löst man zur Bereitung einer sehr guten Kresolseife 60 g Ätzkali in 30 ccm destilliertem Wasser und 30 ccm Spiritus, setzt 300 g Leinöl hinzu, schüttelt kräftig durch, läßt an einem warmen Orte stehen, gibt nach einigen Stunden 120 g Wasser, am folgenden Tage 500 g Kresol zu, und schüttelt abermals durch. Die Seife löst sich klar in destilliertem Wasser.

Über verschiedene Kresolseifen und ihre Lösungen siehe **J. Deiter, Veröffentl. d. Milit.-Sanitätsw. 1908, 73.**

Da die Carbolsäure in der Seife unbeständig ist und ihre Desinfektionskraft allmählich völlig verliert, substituiert man sie im Benzolkern mit Alkyl- oder Arylresten und erzielt so eine wesentliche Steigerung des Desinfektionswertes. Dieselbe Wirkung kann man mit Halogenen erzielen, und dementsprechend sind halogen- und alkylsubstituierte Phenole die wertvollsten Desinfektionsmittel, während andererseits die eingeführte Sulfo- und Carboxylgruppe die desinfizierende Wirkung des Phenols stark herabsetzt. Jene wertvollen Präparate von Art des Tetrabrom-o-Kresols sind jedoch nicht als wasserlösliche Alkalisalze, sondern im freien Zustande im Handel, so daß ihre Verarbeitung zu Seifen Schwierigkeiten bereitet, die man dadurch umgehen kann, daß man sie in ricinolsaurem, ricinolsulfosaurem oder dioxystearinsaurem Kalium löst. Man verschmilzt zu diesem Zwecke gleiche Teile eine der genannten Kaliseifen und des Desinfektionsmittels mit so viel Toilettengrundseife, daß im fertigen Produkt 5% des Desinfektionsmittels enthalten sind, und erhält ein Waschpräparat von dauernd desinfizierender Wirkung. **(B. Schrauth, Seifens.-Ztg. 1910, 541 u. 563.)** — Vgl. **[567]**.

Zur Herstellung dauernd haltbarer medikamentöser Seifen vermischt man eine mit Ricinolsäure oder ihren sauren Derivaten angesäuerte, aus Talg gesottene Grundseife mit 5—10% Kresol oder seinen Substitutionsprodukten. Das Kresol wird dadurch seifenfest, erfährt also keine Herabminderung seines desinfizierenden Wirkungswertes (vgl. **Seifens.-Ztg. 1910, 541,** siehe oben). Nach dem Zusatzpatent verfährt man in der Weise, daß man vor Beimischung des Kresols oder sonstigen Medikamentes die Reduktionskraft der aus Talg gesottenen Grundseife durch den Zusatz oxydierter (geblasener) oder sulfurierter, freier Fettsäuren aufhebt. Die Benützung dieser Fettsäuren bringt außerdem den Vorteil, daß sie selbst schon die für den Waschprozeß wertvolle Eigenschaft besitzen, das Schaumvermögen der Seifen anderer Fettsäuren auch bei geringem Zusatz wesentlich zu steigern, ohne daß das Produkt ranzig wird. Vgl. **Seifens.-Ztg. 1908, 896. (D. R. P. 275 171 und 275 172.)** — Vgl. **[470]**.

Eine ähnliche flüssige Desinfektionsseife erhält man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 31,** wenn man in 90 kg flüssiger Seife eine Lösung von 5 kg Tetrabromkresol oder Tribromnaphthol in 5 kg Türkischrotöl einrührt.

Zur Herstellung einer leicht resorbierbaren, salbenförmigen Salicylsäureseife verreibt man völlig trockene, neutrale oder überfettete Alkaliseife oder deren Gemenge mit Vaselin unter peinlichem Wasserausschluß und evtl. vorherigem Erhitzen mit freier Salicylsäure, die nur unter

den genannten Bedingungen sich nicht in ihr Alkalisalz verwandelt, das von der Haut nicht aufgenommen wird. **(D. R. P. 154 548.)** Nach dem Zusatzpatent verseift man Gemenge von Fettsäuren mit Vaselin, Paraffin und ähnlichen hochsiedenden Kohlenwasserstoffen mittels zur Absättigung der Säuren nicht ausreichenden Alkalilaugenmengen, entwässert dann das Ganze durch Erhitzen völlig und vermischt die Masse mit dem medikamentösen Stoff. Die z. B. zugesetzte Salicylsäure kann dann die sauren Seifen nicht ungünstig beeinflussen, da die überschüssige Fettsäure dieser Zersetzung entgegenwirkt. **(D. R. P. 193 199.)** Statt der Salicylsäure kann man auch Sublimat, Benzoesäure, Zimtsäure, Chinasäure, Halogene oder deren Verbindungen, die bei Anwesenheit von Wasser die Seife in gleicher Weise zersetzen wie Salicylsäure, den leicht resorbierbaren Salbenseifen zusetzen. **(D. R. P, 157 385.)**

Die verschiedenen Propäsinpräparate des Handels enthalten als wirksamen antiseptischen Bestandteil den Propylester der p-Aminobenzoesäure. Rezept für medizinische Propäsinseife: 50 kg ff. Grundseife; 25 kg Propäsin, gelöst in 3,5 kg 95proz. Alkohol; 100 g Portugalöl; 100 g Petitgrainöl; 160 g Neroliöl, künstlich; 300 g Bergamottöl, künstlich; 200 g Citronenöl, künstlich; 15 g Rosmarinöl; 25 g Lavendelöl ff.; 100 g Styrax, flüssig. **(Seifens.-Ztg. 1918, 285.)**

479. Teerseifen.

Nach **D. R. P. 337 091** erhält man reines viscoses Teerfettöl, das die Haut wenig angreift und nur schwach nach Steinkohlenteer riecht, indem man das filtrierte Öl zwecks Geruchsentfernung oberhalb 100°, jedoch unterhalb seines Siedepunktes mit überhitztem Wasserdampf behandelt, worauf man fein verteilten Dampf durch die Flüssigkeit leitet.

Nach **J. Schaal,** Die moderne Toilettenseifenfabrikation, Augsburg 1913, stellt man eine flüssige Grundseife für helle Teerseifen in der Weise her, daß man 6 kg feinsten Talg, 8 kg Cochincocosöl und 10 kg Ricinusöl mit $13^1/_2$ kg 36grädiger Natronlauge unter Zusatz von etwas Alkohol verseift, 18 kg Alkohol, 22 kg Glycerin hinzufügt und den neutralen dünnen Leim bei etwa 80° mit 40 l Wasser versetzt. Die geklärte Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit 2 bis höchstens 5% Anthrasol versetzt, das man vorher mit der doppelten Menge Alkohol vermischt und entsprechend parfümiert hat, und bis zum Verschwinden der zunächst entstandenen Trübung stehengelassen, um das Präparat schließlich auf Flaschen zu füllen Weitere Vorschriften finden sich in dem genannten Buche und in **Seifens.-Ztg. 1911, 84 u. 256.**

Eine Teer-Haarseife wird zusammengesetzt aus 1000 Tl. Sapo kalinus, **[432], [470]** 50 Tl. Anthrasol, 1 Tl. Seifenparfümöl und 200 Tl. Wasser. Soll eine dunklere Farbe erzielt werden, so werden einige Tropfen Zuckercouleur hinzugefügt. **(Pharm. Ztg. 1912, 979.)**

Zur Herstellung fester Kaliteerseifen setzt man den festwerdenden Kaliseifen farblose oder gefärbte Teerpräparate zu, piliert das erstarrte Gemisch, um die Luft herauszupressen, drückt es durch die Peloteuse und teilt den Strang wie üblich in Stücke. Man erhält so eine feste Kopfwaschseife, die haltbar ist, wenn man die Herstellung in trockenen Arbeitsräumen vornimmt, um die Kalisalze zu verhindern Wasser anzuziehen. **(D. R. P. Anm. J. 14 376, Kl. 23 e.)**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 1260** wird eine flüssige Teerseife hergestellt aus 200 Tl. Holzteer, 400 Tl. Olein, 165 Tl. 65grädiger Ätzkalilauge, 150 Tl. Spiritus und 100 Tl. Glycerin bei 70°.

Um Holzteer in eine wasserlösliche Teerseife überzuführen reinigt man ihn vor der Verseifung zur Entfernung der flüchtigen organischen Säuren durch Waschen mit Wasser, Destillation oder Wasserdampfdestillation. **(Norw. P. 30 954/1918.)**

Kältebeständige Seifenpräparate erhält man, wenn man an Stelle von Olivenöl und Olein Lein- oder Rüböl und statt des Holzteeres Birkenholzteer verwendet. Eine Vorschrift für eine völlig wasserlösliche und kältebeständige Teerseife geht von 25 Tl. Oleum Rusci, 18 Tl. Liq. Kalii caustici, 35proz. rec. paretur, 20 Tl. Oleum Rapae, 25 Tl. Spiritus, 12 Tl. Aqua destillata aus. Die Lauge wird mit Birkenholzteer vermischt, dann das Rüböl beigefügt, worauf man verseift und die Seifenmasse in Spiritus löst. Je nach dem Verwendungszweck wird der Seifengehalt erhöht oder der Alkaligehalt vermindert. **(Dönhardt, Pharm. Ztg. 1915, 847.)**

Zur Anfertigung einer Teerseife aus Toilettenseifenabfällen werden 10 kg Talg und 10 kg Ceyloncocosöl geschmolzen, worauf man zuerst $7^1/_2$ kg Füllung und dann nach und nach 160 kg Cocosseifenabfälle bei flottem Feuer und unter sorgfältigem Krücken hinzufügt. Liegt die Schmelze schön gerippt im Kessel, so dämpft man das Feuer und läßt unter ständigem Krücken 22 kg Holzteer zufließen. Nach einiger Zeit werden 16—18 kg im Wasserbade angewärmte Lauge von 39° Bé zugegeben und verrührt. Eine nun genommene Probe muß fest und speckig sein. Man läßt die Seife einige Stunden stehen und gibt sie nicht zu heiß in die Form, krückt nach 1—$1^1/_2$ Stunden gut durch und läßt sie ungedeckt erstarren, sobald sie dicker geworden ist. **(F. Naffin, Seifens.-Ztg. 1910, 998 u. 1011.)**

Zur Herstellung von Teerseife soll sich nach **D. R. P. 179 672** besonders der aus Torf gewonnene Teer eignen.

Zur Herstellung eines vornehmlich zum medizinischen Gebrauch bestimmten Teeres verschwelt man entspelzten Hafer oder Weizen im Gemenge mit 10% Schwefel. **(D. R. P. 180 113.)**

Besonders gegen Hautausschläge soll sich eine Seife eignen, die man durch Verseifung eines Gemenges von Wachholderteer, Olivenöl, fettem Mandelöl oder bestem Talg mittels schwacher Natronlauge erhält.

Zur Herstellung einer Teerseife entzieht man dem Teer vor der Einführung in die Seifenmasse (in der Schrift heißt es vor der Verseifung) mit Wasser die verwertbaren flüchtigen organischen Säuren und erhält eine sirupöse, mit alkalischen Stoffen leichter verbindbare Masse **(D. R. P. 316 258.)**

480. Rasierseifen.

In **Seifens.-Ztg. 1911, 1390** berichtet **H. Antony** über Rasierseifen. Diese werden entweder gesotten oder auf halbwarmem oder auf kaltem Wege erzeugt. Sie sind meist farblos, werden vorwiegend mit Kalilauge verseift, der man kleine Mengen Natronlauge beifügt, und müssen stets vollständig neutral sein. Die Arbeit enthält auch allgemeine Angaben über Rasierseifenpulver, Rasiercreme, flüssige Rasierseifen und ihre Parfümierung.

Zur Fabrikation der gewöhnlichen Rasierseifen geht man nach **Seifens.-Ztg. 1911, 477** von frischem Talg, Cocosöl, Kamm- oder Wurstfett, Schweineschmalz, Palmöl usw., nach **J. Schaal, Seifens.-Ztg. 1912, 954** (vgl. **S. 792**) auch von gehärteten Fetten, z. B. von Talgol extra aus und verseift diese Fette am besten auf halbwarmem oder kaltem Wege. Vorschrift für eine kaltgerührte Rasierseife: 44 kg Rindstalg, 10 kg Cochincocosöl, 15 kg 38grädige Ätznatronlauge, 18 kg 30grädige Kalilauge, 100 g Bittermandelöl. Vorschrift für eine Rasierseife auf halbwarmem Wege: 550 kg Rindstalg, 200 kg Cocosöl, 210 kg 38grädige Natronlauge, 252 kg 30grädige Kalilauge, 600 g Lavendelöl, 600 g Bittermandelöl. Vorschrift aus gehärtetem Fett: Man schmilzt 50 kg Talgol, setzt 20 kg Ceyloncocosöl und 10 kg Schweineschmalz zu, verseift bei 52° mit einem Gemenge von 20 kg 38grädiger Natronlauge und 21 kg 37grädiger Kalilauge, parfümiert z. B. mit einem Gemenge von 200 g Rosmarin-, 200 g Bittermandel-, 150 g Lavendel-, 75 g Thymian-, 100 g Sassafras- und 25 g künstlichem Wintergrünöl, solange die Seife noch nicht zu dick ist und gibt sie, wenn sie genügend stark aufliegt, in Form, die man gut zudeckt, um die Selbsterhitzung zu beschleunigen. Nach 1—2 Stunden krückt man gleichmäßig durch und formt sofort. Nach dem Einrühren der Lauge muß man gleich noch 5 kg 12grädige Pottaschelösung zugeben, um den heißen Seifenleim flüssig zu erhalten, da sich die zähe Masse sonst nicht rühren läßt. Durch Zusatz von etwas Spiritus gibt man der Rasierseife Glanz und alabasterartiges Aussehen.

Eine Rasierseife nach Art der „Colgates Shaving Stick" wird nach **Seifens.-Ztg. 1911, 230, 477** u. **951** hergestellt durch Verseifen von 52 kg Rindstalg und 12 kg Cochincocosöl mit 18 kg 38grädiger Ätznatronlauge und 21 kg 30grädiger Kalilauge bei 36°. Man parfümiert mit 100 g Lavendelöl, 10 g Kümmelöl und 50 g Thymianöl. Die Kalilauge stellt man aus 100 Tl. 50grädiger Kalilauge, 22 Tl. calcinierter Pottasche und so viel Wasser her, daß die Lauge 30° Bé stark ist. Nach einer anderen Vorschrift verfährt man in der Weise, daß man in einer Mischmaschine 35 Tl. feinste Grundseife und 15 Tl. Kalicremeseife (bereitet aus 20 Tl. Talg, 5 Tl. Cochincocosöl, 10 Tl. Kalilauge [35° Bé], 3,6 Tl. Natronlauge [35° Bé]) gut verarbeitet, bis die Seife ziemlich gleichmäßig aussieht. Sodann wird das Gemenge mit 0,25 Tl. Lavendelöl parfümiert, auf der Mühle dreimal gemahlen, in Stangenform gepreßt und in Stücke geschnitten. Die Stücke werden an der Luft im überschlagenen Raum getrocknet und schließlich verpackt.

Nach **J. Davidsohn** kann man in dem Ansatz zur Colgateschen Rasierseife (z. B. auch 100 Tl. Stearinsäure, 5,35 Tl. Glycerin [1,22], 41,7 Tl. 38grädige Kalilauge und 17,4 Tl. 38grädige Natronlauge) das Glycerin ohne Nachteil für die Schaumbildung und Sparsamkeit im Gebrauch weglassen und arbeitet dann in üblicher Weise weiter, trocknet und setzt während des Pilierens Lavendelöl, Bergamotteöl und Geraniumöl zu. **(Seifenfabr. 35, 321.)**

Eine Rasierseife, die ungefähr der von Williams in Amerika hergestellten gleichwertig ist, wird auf kaltem Wege aus 50 kg geläutertem Talg, 15,2 kg Cochincocosöl, 9 kg Paraffin, 18,9 kg Natronlauge (36° Bé), 18,9 kg Kalilauge (36° Bé) und 0,7 kg künstlichem Bittermandelöl hergestellt. **(Seifenfabr. 34, 1345.)** Nach einer anderen Vorschrift verarbeitet man einen Ansatz von 50 Tl. Talg, 40 Tl. Schweineschmalz, 10 Tl. Cocosöl, 24,9 Tl. 36grädige Kalilauge und 33,0 Tl. 36grädiger Natronlauge. Die Seife enthält nach **J. Davidsohn** keine unverseifbaren Öle und Fette und auch im Gegensatz zu anderen Angaben kein Paraffin. **(Seifenfabr. 35, 231.)**

Die Herstellung einer Rasierseife aus Kakaobutter, Bienenwachs, Zinkoxyd und Farbstoff ist in **E. P. 178 997** beschrieben.

Zur Erzielung der gewünschten schleimigen Beschaffenheit des Schaumes überfettet man die Rasierseifen mit Lanolin oder setzt ihnen Stearin oder Paraffin zu oder besser noch direkt schleimbildende Substanzen von Art des Tragantschleimes oder einer Abkochung von Carragheenmoos. Die aus Rindertalg oder Schweineschmalz mit Kalilauge hergestellten Rasiercremes bedürfen zur Bereitung besonderer Sorgfalt, sie enthalten etwas Alkohol und werden meist gefärbt und parfümiert.

Brauchbare Rasierseifen lassen sich auch aus Fettsäuren, z. B. 20% Cocosölfettsäure im Gemenge mit 80% Talgfettseife, auf dem Siedewege durch Verseifung mit Soda und Abrichtung mit Ätzlauge herstellen. Bei der Arbeit auf halbwarmem Wege verwendet man ein Gemisch gleicher Teile Kali- und Natronlauge und setzt etwas Lanolin zu. **(B. Zienle, Seifens.-Ztg. 42, 511.)**

Propäsin-Rasierseife: 25 kg feinste Grundseife, 25 kg halbfeste Kaliseife, 2,5 g Propäsin, gelöst in 3,5 g Alkohol, 95 proz., 150 g Lavendelöl, Montblanc, 50 g Geraniumöl, künstl. **(Seifens.-Ztg. 1918, 285.)** — Vgl. [478].

Ein desinfizierendes, blutstillendes, starken und beständigen Schaum gebendes Rasier- und Waschmittel stellt man nach **D. R. P. 297 666** wie folgt her: Seifenpulver allein oder mit einem Katalysator gemischt, z. B. Katalase aus Leber oder Pflanzen, wird in Form eines Hohlzylinders zusammengepreßt. In den Hohlraum fügt man einen mit Pergamentpapier oder Stearinsäure isolierten Stift aus Perhydrit von gleicher Länge, gut passend, ein. Vermischt man das Präparat innig mit wenig Wasser, so bildet sich ein dichter, feiner, langstehender Schaum. Um Zersetzung des Präparates durch Luftfeuchtigkeit zu verhindern, wird es in dicht schließenden Glasröhrchen aufbewahrt.

Über Herstellung von Rasierseife aus Stearin unter Anwendung einer größeren Menge von Kalilauge siehe **Seifenfabr. 40, 231.**

481. Rasiercreme, -wasser, -pulver. — Alaunstein.

Die modernen Rasiercremes werden nach **Techn. Rundsch. 1910, 355** vorzugsweise aus Glycerin und Stearinsäure erhalten in der Weise, daß man z. B. eine heiße Lösung von 18 g Pottasche in 300 ccm Wasser und 400 g Glycerin mit einer heißen Lösung von 180 g reinster Stearinsäure in 100 g 96proz Spiritus bis zum Erkalten verrührt Die Creme wird beliebig parfümiert und in bleifreie Zinntuben verpackt.

Seifencreme, gleich geeignet zum Rasieren wie zum Waschen der Hände, läßt sich in folgender Weise herstellen: Man erhitzt 5 Tl. weiches Wasser, 2 Tl. Glycerin und 1 Tl. gereinigte Pottasche bis zum Sieden, setzt 2 Tl. Stearin zu und rührt die stark aufschäumende Masse bis zum Erkalten. **(Pharm. Zentrh. 1868, Nr. 50.)**

Um aus einer Rasierseife eine Rasiercreme herzustellen, löst man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 984** 1 Tl. der Seife in 2—2½ Tl. 5grädiger Pottaschelösung, setzt evtl., wenn die Masse noch zu fett ist, etwas von derselben Lösung oder etwas Wasser zu und härtet vorsichtig mit wenig Krystallsoda oder 25grädiger Sodalösung.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 120** u. **579** erhält man eine Rasiercreme durch Verseifen von 225 Tl. frischem Schweinefett und 25 Tl. Cochincocosöl mit 100 Tl. 38grädiger Kalilauge und 25 Tl. 38grädiger Natronlauge bei 40°. Man stellt das Gefäß, wenn die Masse dick wird, in heißes Wasser, bedeckt gut und rührt, wenn die Selbsterhitzung eintritt, durch, dann parfümiert man mit einer Lösung von 8 Tl. Bittermandelöl, 1 Tl. Lavendelöl und 2 Tl. Bergamotteöl in 100 Tl. Spiritus.

Nach **D. R. P. 236 295** wird eine neutrale Rasierseifenpaste hergestellt durch Erwärmen von 10 Tl. geschmolzener weicher Kaliseife mit 15 Tl. diricinusschwefelsaurem Natron auf etwa 90°. Der letztere Zusatz bindet das freie und auch das beim Gebrauch der Seife freiwerdende Alkali unter Abspaltung von Glycerin.

Zur Herstellung einer Rasiergallerte verrührt man eine Glycerinlösung nach **D. R. P. 249 251** mit Tragant oder ähnlichen, mit Glycerinlösungen gallertartige Mischungen gebenden Stoffen zu einer breiartigen Masse, die man mit unlöslichen, hautschützenden Stoffen (rohe Stärke, Zinkoxyd, Calciumcarbonat) und neutralen, das Rasieren erleichternden Substanzen (Borax, salicylsaures Natron) versetzt. Zucker als Füllmittel zu verwenden ist nicht angezeigt, da ein Zusatz von mehr als 10% einer 26—30grädigen Zuckerlösung die Schaumkraft der Seife verringert. Am besten füllt man Rasierseifen mit Casein, Talkum oder Stärkemehl.

Nach **D. R. P. 216 650** wird eine, die Haut nicht ätzende Rasiercreme aus den bekannten Komponenten mit Alkali- und Erdalkalisulfiden, Kreide, Talkum und Stärke hergestellt, durch Erhitzen des Sulfides mit Wasser und Stärke auf etwa 100°. Letztere wird dadurch verkleistert und schützt die Haut vor Ätzungen.

Eine fettlose Rasiercreme erhält man durch Mischen von 1000 g Walrat, 500—550 g Ätzkalilauge (50° Bé) und 5—6 kg Wasser; parfümiert wird z. B. mit 20 g Bergamotteöl, 10 g Citronenöl, 20 g Nelkenöl, 5 g Cassiaöl, 10 g Palmarosaöl, 30 g Kümmelöl. Das Walrat wird mit der Ätzkalilauge verseift, das Wasser bei einer Temperatur von 80—90° zugesetzt und langsam aufgekocht. Um die Schaumbildung zu fördern ist das Wasser vorher mit Carragheenmoos abzukochen. **(Büttner, Seifens.-Ztg. 1918, 217.)**

Flüssige Rasierseifen sind reine Kaliseifen aus bestem Rindertalg, den man zugleich mit Cochincocosöl mit Ätzkali verseift. Man löst dann die Seife in kochendem Wasser und parfümiert sie. **(Seifenfabr. 1913, 234.)**

Eine flüssige Rasierseife wird hergestellt aus 300 kg Talg, 123 kg 50grädige Ätzkalilauge, 200 kg Glycerin, 150 kg Wasser und 250 kg Spiritus; parfümiert wird mit je 200 g Bergamotte- und Nelkenöl, je 400 g Terpineol und Palmarosaöl und 120 g Geraniumöl. **(Seifens.-Ztg. 1911, 923.)**

Die Herstellung eines flüssigen, nichtschäumenden Rasiermittels ist in **D. R. P. 264 955** beschrieben. Man emulgiert z. B. eine Lösung von 20 g Kaiserborax in 1 l Wasser mit der z. B. mit 5 g Bergamotteöl parfümierten Emulsion aus 20—30 g Vaselinöl, 10 g Äther, 2—5 g englischer Seife und etwas Wasser. **(D. R. P. 264 955.)**

Das Rasiermittel des **D. R. P. 338 975** erhält man aus einer wässerigen, seifenfreien Lösung von Alkalicarbonat mit Glycerin- oder Glycerinersatzmitteln.

Neuerdings kommen statt der Rasierseifen und -cremes Rasierwässer in den Handel, die evtl. die vorhandenen Präparate zum Teil verdrängen dürften, da sie ihnen gegenüber wesentliche Vorzüge besitzen. Man braucht diese Produkte z. B. nicht zu Schaum zu schlagen, sondern

man verspritzt die Flüssigkeiten auf die Haut und verreibt das Präparat mit der Hand. Den Analysen zufolge kann man ein solches Rasierwasser z. B. herstellen durch Verreiben einer abgekühlten Aufkochung von $4^1/_2$ kg Talg-Cocosölkernseife und 5 kg calcinierter Soda in 990 kg Wasser mit 2 kg Talkum, oder man löst 5 kg Rasierseifenabfälle, 2 kg calcinierte Soda und 4 kg calcinierte Pottasche in 990 kg Wasser, läßt abkühlen und parfümiert. **(Seifens.-Ztg. 1912, 1141.)**

Rasierseifenpulver von Art des „Poudras" werden aus guten Toilettennatronseifen durch scharfe Trocknung und Pulverisierung erhalten. Siehe **D. R. P. 203 193** und **232 698.**

Ein Rasiercremepulver besteht aus 65 Tl. Magnesia, 15 Tl. Saponin oder Quillajarindenpulver, 5 Tl. Natriumbicarbonat, 5 Tl. Veilchenwurzel und 10 Tl. Natriumsalicylat, das das Erweichen des Barthaares bewirkt. **(D. R. P. 312 743.)**

Die Alaunsteine waren ursprünglich dazu bestimmt, die kleinen beim Rasieren entstehenden Hautwunden zu schließen. Nach **F. P. 398 246** erhält man Rasiersteine, wenn man gewöhnlichen Kalialaun mit weißem Vaselinöl übergießt, so daß er vollständig bedeckt ist und nun auf direktem Feuer oder im Ölbad zum Schmelzen bringt. Die Masse, die noch das Krystallwasser des Alauns enthält, wird in Formen gegossen; nach dem Erstarren des Alaunblockes wird das Öl wiedergewonnen.

Nach **D. R. P. 239 559** stellt man Alaunsteine dadurch her, daß man Alaun zugleich mit den üblichen desinfizierenden Stoffen und mit Aluminiumsulfat schmilzt und durch Luftabschluß oder Anbringung eines Rückflußkühlers dafür sorgt, daß das Krystallwasser nicht entweichen kann. Man gießt die geschmolzene Masse ebenfalls unter Luftabschluß in Formen, die mit Alaunstücken gefüllt sind. Die Steine, die auch aus Abfällen bereitet werden können, sind wegen ihres Gehaltes an Aluminiumsulfat an der Luft unverändert haltbar.

Nach den Untersuchungen von **Remlinger, Seifens.-Ztg. 1912, 1115,** muß vor der Anwendung dieser zwar blutstillend wirkenden Steine gewarnt werden, da sie Krankheitsüberträger sind und trotz des Gehaltes an Borsäure großen Schaden anrichten können. Viel eher empfiehlt sich das Auswaschen der kleinen Wunden mit Borsäure- oder Sublimatlösung oder die Anwendung einer Creme, die z. B. aus 10 g Tannin, 40 g Alaun, 20 g Tragantpulver und 250 ccm destilliertem Wasser besteht.

Verfahren und Vorrichtung zum Desinfizieren, Reinigen und Füllen von Rasierschüsseln sind in **D. R. P. 274 422** beschrieben.

Riechstoffe, Kosmetik.

Wohlgerüche, Gewinnung, Verarbeitung.

482. Literatur und Allgemeines über Riechstoffe.

Deutschl. Riechöle (Orangen-, Citronen-, Bergamotte- usw.), künstl. (Kölnischwasser) u. a. wohlriechende Erzeugnisse ½ 1914 E.: 9330; A.: 27 545 dz.

Gildemeister, E., und Fr. Hoffmann, Die ätherischen Öle. Leipzig 1916. — Semmler, Die ätherischen Öle. Leipzig 1905—1907. — Die halbjährigen Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig. — Bornemann, Die flüchtigen Öle des Pflanzenreiches. Weimar 1891. — Rochussen, F., Ätherische Öle und Riechstoffe. Göschensammlung Nr. 446. — Leimbach, R., Die ätherischen Öle, eine kurze Darstellung ihrer Gewinnung und ihrer Untersuchung, eine Zusammenstellung ihrer wichtigsten Merkmale. Halle 1912. — Knoll, R., Synthetische und isolierte Riechstoffe und deren Darstellung. Halle 1908. — Cohn, G., Die Riechstoffe. Braunschweig 1904. — Simon, O., Laboratoriumsbuch für die Industrie der Riechstoffe. Halle 1908. — Mann, H., unter Mitwirkung von Fachkollegen, Die moderne Parfümerie. Eine Anleitung und Sammlung von Vorschriften zur Herstellung sämtlicher Parfümerien und Kosmetica unter besonderer Berücksichtigung der künstlichen Riechstoffe nebst einem Anhange über die Parfümierung der Fettseifen. Augsburg 1912. — Askinson, G. W., Die Parfümeriefabrikation. Wien und Leipzig 1911. — Mierzinsky, Fabrikation der ätherischen Öle. Berlin 1872. — Derselbe, Die Riechstoffe. Weimar 1888. — Winckler, Die Parfümeriefabrikation. Halle 1882. — Hirzel, Toilettenchemie. Leipzig 1892.

Eine sehr übersichtliche Zusammenstellung der wichtigsten ätherischen Öle und ihrer Eigenschaften findet sich bei Rochussen, S. 85ff. Vgl. Cohn, S. 29.

Über den Geruchssinn und die wichtigsten, um die Jahrhundertwende bekannten natürlichen und künstlichen Riechstoffe siehe besonders die Tabellen in einer Arbeit von **E. Erdmann** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 102.**

Die Beziehungen zwischen Kolloidchemie und Parfümeriefabrikation erörtert **P. Rohland** in **D. Parfüm.-Ztg. 1, 116 u. 266.**

Über die Geschichte der Parfümerie und die von ihr verwendeten Rohprodukte berichtet **B. Zienle** in **Seifens.-Ztg. 43, 386, 402 u. 421.**

Vgl. Die deutsche Parfümerieindustrie und ihr Rohstoffmarkt. **(O. Schwalenberg, D. Parfüm.-Ztg. 1, 181.)**

Über pflanzliche Riechstoffe in alter und neuer Zeit siehe die Beschreibung der zu verschiedenen Zeiten in den Kulturländern verwendeten Parfümerien von **G. Badermann** und die Ergänzung von **H. Schelenz** in **D. Parfüm.-Ztg. 1919, 221, 163 u. 260.**

Die kosmetischen Präparate und die Anwendung der Riechstoffe bei den Völkern des klassischen Altertums beschreibt **H. Schelenz** in **D. Parfüm.-Ztg. 1918, 83 u. 93.**

Die deutsche Parfümeriekunst im Mittelalter behandelt **Badermann** in **D. Parfüm.-Ztg. 5, 163, 175 u. 190.**

Die Industrie der ätherischen Öle und künstlichen Riechstoffe in Frankreich beschreibt **K. Löffl** in **D. Parfüm.-Ztg. 1917, 171.**

Die Riechstoffindustrie in Italien ist in **Seifenfabr. 1919, 369** geschildert.

Über die indische Parfümindustrie, die hauptsächlichst angewendeten Riechstoffe und deren Fixierung auf dem Sandelholzöl siehe den kurzen Bericht in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 517.**

Vgl. die Beschreibung der deutschen Blumenkulturen für die Parfümerie von **W. Retzmann, D. Parfüm.-Ztg. 1920, 10.**

Eine ausführliche Arbeit von **F. Rochussen** unterrichtet in eingehender Weise über die Fortschritte auf dem Gebiete der künstlichen ätherischen Öle und Riechstoffe bis Ende 1911 und bringt statistische Daten über Ein- und Ausfuhr und Zollverhältnisse der verschiedenen hierher gehörigen Natur- und Kunstprodukte. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 2185.)**

Vgl. Tabelle der bis Januar 1917 beschriebenen ätherischen Öle: **A. Reclaire, D. Parfüm.-Ztg. 5, 123.**

Über deutsche Moderiechstoffe schreibt **Braun** in **Seifens.-Ztg. 1922, 381.**

Die Bereitung der Wohlgerüche ist zur großen Industrie geworden, die entweder gewisse synthetische Produkte herstellt oder die natürlichen Blüten nach besonderen Extraktionsverfahren mit Fett oder anderen Lösungsmitteln auszieht, worauf die reinen Blütenöle oder „konkreten Essenzen" in einer Form in den Handel gebracht werden, die es in der Kleinindustrie ermöglicht, durch bloße Verdünnung der allein oder in wechselseitigem Gemenge verwendeten „Parfüms naturels" die Taschentuchparfüms u. dgl. herzustellen. Während früher der Parfumeur aus den französischen Blütenpomaden erst das Fett auswaschen mußte, was im Kleinen nur unter größeren Substanzverlusten möglich war, beschränkt sich seine Tätigkeit heute auf das erwähnte Mischen, Verdünnen und Verpacken der wohlriechenden Flüssigkeiten. Von der Wiedergabe von Vorschriften zur Herstellung dieser Mischungen wurde, einzelne Beispiele ausgenommen abgesehen. Auf diesem Gebiete herrschen heute dieselben Verhältnisse wie z. B. auf jenem der Teerfarbstoffe, d. h. die großen Fabriken arbeiten für ihre eigenen Produkte Mischungs- bzw. Gebrauchsvorschriften aus und geben diese, die natürlich nur auf jene Spezialerzeugnisse anwendbar sind, an ihre Kunden ab.

483. Riechstoffeinteilung und -herkunft.

Deutschl. Ambra-, Bibergeil-, Moschus-, Zibet- 1/2 1914 E.: 7,43; A. (dazu Fisch- und Ameiseneier): 428 dz.

Es gibt kaum einen Gegenstand, der nicht riecht, ebenso wie jedes Milieu seinen besonderen charakteristischen Geruch besitzt. Unter diesen Mischgerüchen ist es kaum möglich eine Einteilung und Charakterisierung zu treffen, so daß man sich begnügt von Bahnhof-, Meeres-, Ackerboden-, Waldgeruch usw. zu sprechen. Andererseits gibt es eine große Zahl chemisch definierter, bei gewöhnlicher Temperatur flüchtiger Substanzen, die man speziell als Riechstoffe bezeichnet. **Linné** versuchte als erster eine Systematik der Gerüche aufzustellen, die im großen und ganzen heute noch als Grundlage dient. Dieser Klassifikation zufolge unterscheidet man ätherische (Aceton), aromatische (Campher), balsamische (Vanillin), moschusartige (Trinitrobutyltoluol, Kunstmoschus), allylkakodylartige (Mercaptan), empyreumatische (Naphthalin), Kapryl- (Kapronsäure), widerliche (Pyridin) und brechenerregende (Skatol) Gerüche.

Nur in Ausnahmefällen riechen verschiedene Körper gleichartig, wie Nitrobenzol und Benzaldehyd, sonst besitzt jeder Körper seinen eigenen, mehr oder minder starken und auch in verschiedenem Grade anhaftenden Geruch. Namentlich Moschus haftet besonders auf Bleiflächen (fast gar nicht auf Stahlwandungen) außerordentlich fest, letztere binden hingegen vor allem Jonon-(Veilchen-) und Skatol-(Fäkalien-)gerüche. Es gibt Gerüche, die sich gegenseitig nahezu vollständig aufheben, wie Terpineol und Valeriansäure, letztere und Guajakol oder Skatol und Äthylbisulfit. Mit dieser Erscheinung dürfte die Fixierung oder Auslöschung einzelner Riechstoffwirkungen durch andere in Mischgerüchen zusammenhängen. Solche Fixiermittel sind außer den in **[413]** genannten noch Skatol, Indol, Anthranilsäuremethylester, Duodecylaldehyd u. a.

Nach einem neueren Verfahren bewirkt man die Bindung der Wohlgerüche in festen oder flüssigen Riechstoffträgern durch Zusatz von Gerbsäure oder gerbsauren Salzen, die man zweckmäßig im Gemisch mit Zucker anwendet. **(D. R. P. 314 829.)**

Wenn man die kleinsten Stoffmengen bestimmt, die noch Riechwirkung ausüben, so erkennt man, daß der Geruchssinn stärker entwickelt ist als alle anderen Sinne. So riecht man nach **Berthelot** Moschus noch in der Menge von 1 in der 17. Dezimalstelle (g), vom Mercaptan noch den 460 millionsten Teil eines Milligramms.

Man hat die Riechstoffe oft mit den Farbstoffen verglichen und sogar ein Riechstoffspektrum aufgestellt, doch besteht zwischen färbenden und riechenden Materialien der wesentliche Unterschied, daß bei der Verschmelzung der Gerüche nicht wie bei jener der Farben eine sich den Sinnen als neu darstellende Erscheinung eintritt, sondern man kann einen bestimmten Geruch nur durch den betreffenden Riechstoff selbst erzeugen, nicht aber durch Mischung. Eher vergleichbar sind darum die Riechstoffe mit den Tönen, die in gewisser Kombination bestimmte Harmonien ergeben, sowie auch aus Gemengen von Riechstoffen zuweilen bestimmte angenehmer duftende Kombinationen entstehen. **(H. Henning, D. Parfüm.-Ztg. 1917, 162.)**

Die meisten der uns zur Verfügung stehenden Riechstoffe werden aus dem Pflanzenreich gewonnen, dem Tierreiche entstammen nur Moschus, Zibet und Ambra.

Über das Moschustier als Riechstofflieferanten im Tierreich berichtet **S. Salter** in **D. Parfüm.-Ztg. 1, 344.** — Den künstlichen Zibet bespricht **H. Antony** in **Seifens.-Ztg. 1914, 41.**

Über die Duftstoffe liefernden Pflanzen schreibt **E. Gilg** in **D. Parfüm.-Ztg. 2, 145** u. **173.**

Eine nach dem botanischen System angeordnete Tabelle der bekannten aromatischen Pflanzen nebst Angabe der Geruchseigenschaften findet sich in der **Parfüm. Mod. 12, 39.** Eine Zusammenstellung der bis 1916 bekanntgewordenen ätherischen Öle unter Erwähnung der Stammpflanze, Dichte, optischen Drehung, Zusammensetzung, Herkunft, Geschichte, Statistik und Literatur von **A. Réclaire** in **D. Parfüm.-Ztg. 5, 57** u. **82.**

Über Schädlinge der der Riechstoffgewinnung dienenden Pflanzen siehe den **April-Oktoberbericht von Schimmel 1918.**

Schließlich führt auch die Synthese in stetig wachsendem Maße zu riechenden Stoffen. Eine umfassende Arbeit von **A. Hesse** bringt einen Überblick über die Herstellung der synthetischen Riechstoffe, die Gewinnung des künstlichen Camphers und der natürlichen Riechstoffe aus Pflanzen mit zahlreichen Abbildungen und Angaben über die Produktion in den verschiedenen Ländern. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 337.)**

In **Seifens.-Ztg. 1913, 146** berichtet **H. Mann** über neue Ersatzprodukte für natürliche ätherische Öle und bringt Vorschriften zur Herstellung einiger Riechmittelkompositionen aus diesen Stoffen.

484. Blütenölgewinnung allgemein. Enfleurage und Maceration.

Die ätherischen Öle bilden klare, ölige Flüssigkeiten, die zuweilen geringe, von der Destillation herrührende Wassermengen enthalten. Man gewinnt die in sehr verdünntem Zustande wohlriechenden Produkte des Lebensvorganges mancher Pflanzen, die je nach der Konsistenz als dickflüssige Harze und Balsame oder als sog. ätherische Öle erhalten werden, durch Pressung, Destillation, Maceration (Infusionsverfahren), Enfleurage oder Extraktion.

Das einfachste Gewinnungsverfahren durch Pressung führt zu reinen Naturprodukten, da keine fremden Stoffe mitverwendet werden, bleibt jedoch in seiner Anwendbarkeit z. B. auf die Fruchtschalen der Orangen, Citronen, Quitten beschränkt. Die Destillation der Pflanzenteile mit Wasserdampf (feucht, trocken oder überhitzt) ist die billigste Methode zur Gewinnung der Öle aus Reseda-, Jasmin-, Veilchen-, Tuberosen- und anderen Blüten, während sie bei vielen, gegen Hitze empfindlichen Pflanzen nicht anwendbar ist. Meist folgt der Destillation noch eine Rektifikation, die die Abtrennung von Farbstoffen und auch die Riecheigenschaften herabsetzenden Harzen bezweckt.

Die folgenden drei Verfahren sind zwar umständlich, liefern jedoch hervorragende Produkte. Je nach der Art der Blüten, die entweder reichliche Mengen Öl enthalten oder nur geringe Mengen, dafür aber auch nach dem Abschneiden bis zum Verwelken weiter Öl produzieren, erfolgt die Gewinnung der Blütenöle auf zwei Arten: In ersterem Falle durch Maceration des Materials mit 70—80° warmem Rinder- oder Schweinefett oder Olivenöl oder durch Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln (Äther, Chloroform, Petroläther). Die auch nach dem Schnitt Riechstoff produzierenden Blüten werden nach dem Prinzip der Enfleurage verarbeitet, d. h. man streut die abgepflückten Blüten locker auf kaltes Fett, bedeckt sie mit einer weiteren Fettschicht, auf die wieder Blüten gestreut werden usf., so daß das von den Blüten produzierte Öl innerhalb mehrerer Tage, während welcher Zeit immer weitere Ölproduktion erfolgt, von dem Fett aufgenommen wird. Näheres über diese Verfahren findet sich nach einem Vortrag von **A. Hesse in Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 337—367.**

Das Verfahren der Enfleurage kommt zunächst für alle Blüten in Frage, die ihr Öl an flüchtige Lösungsmittel nicht vollkommen oder nur in kleinen Mengen abgeben (Jasmin, Jonquille, Tuberose), aber auch für Blüten, die sich gegen flüchtige Lösungsmittel nicht indifferent verhalten (Reseda, Rose, Veilchen), und schließlich unterwirft man auch Blüten, deren Duft in Gestalt von ätherischen Ölen durch Dampfdestillation extrahiert wird, diesem Verfahren und erzielt so z. B. bei Erzeugung des besonders feinen und zarten Lavende fleurie aus Lavendelblüten besonders gute Erfolge. Die Produkte der Enfleurage bieten überhaupt das Blütenöl in natürlichster Verfassung dar, sie lassen sich höchst konzentriert darstellen und sind dann in alkoholischer Lösung zur Herstellung der stark duftenden Handelswaren besonders geeignet. **(H. Mann, Seifens.-Ztg. 41, 671.)** Siehe auch **Hegel, D. Parfüm.-Ztg. 1, 324.**

Der prinzipielle Unterschied zwischen Enfleurage einerseits und Destillation, Extraktion und Maceration der Blüten andererseits beruht auf der Tatsache, daß durch die Enfleurage auch jene Riechstoffmengen gewonnen werden, die die betreffenden Blüten in 24 bzw. 72 Stunden nach dem Pflücken produzieren. So geben z. B. Jasminblüten neunmal und Tuberosenblüten zwölfmal soviel ätherisches Öl, als sie beim Abpflücken enthielten. Für die Praxis ergibt sich, daß jede Blütenart ihrem Charakter entsprechend nach speziellen Verfahren verarbeitet werden muß, die für die betreffende Art als die richtigste erkannt wurde.

Zur Verhinderung der Zersetzung der Riechstoffe in Pflanzenteilen nach dem Abpflücken schaltet man das Weiterleben und damit die teilweise Vernichtung der wertvollen Stoffe dadurch aus, daß man die Pflanzen bis zur völligen Zerstörung der Gewebeteile mit harten Körpern fein zerreibt, so daß der weiter abnorm verlaufende Lebensvorgang unterbunden wird. **(D. R. P. 166 353.)**

Nach **G. Charrière** eignet sich das völlig keimfreie, rein erhaltbare, geschmacklose, angenehm riechende Cocosfett wegen seiner unbeschränkten Haltbarkeit besonders zur Enfleurage von Blüten. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1217.)**

Über die Reinigung des Schweinefettes für Parfümeriezwecke mittels Alauns und Kochsalzes siehe **Polyt. Notizbl. 1860, 192.**

Nicht nur Fett, sondern auch Glycerin nimmt Wohlgerüche auf. Man übergießt in einer gut verschließbaren Flasche Blüten von Reseda, Rosen, Jasmin, Lindenblüten, Hyacinthen, Flieder usw. mit Glycerin, läßt die Blüten 3—4 Wochen darin liegen, gießt die Flüssigkeit dann

ab und erhält so ein vorzügliches Parfüm, das wegen der Löslichkeit des Glycerins in Wasser auch Waschwässern zugesetzt werden kann. **(Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1865, 55.)**

Um den alkoholischen Auszügen der Riechstoff-Fettmaceration, die geringen Fettmengen zu entziehen, die durch den Sprit gelöst werden, friert man sie bei —18° aus und filtriert die ausgeschiedenen Fette oder Öle ab. **(Dingl. Journ. 169, 156.)**

Die reinen Präparate sind in möglichst vollgefüllten Flaschen an einem kühlen, dunklen Ort aufzubewahren. Die wasserfreien ätherischen Öle besitzen übrigens einen feineren Geruch und wiederstehen der allmählichen Oxydation länger als die wasserhaltigen Öle, so daß es sich empfiehlt, sie durch Destillation oder auf andere Weise absolut zu entwässern. **(H. v. Soden, Pharm. Ztg. 1909, 249.)**

485. Blütenölgewinnung durch Extraktion und Destillation.

Ein Verfahren zur Gewinnung der ätherischen Öle aus Pflanzenstoffen, namentlich aus Hopfen, beruhend auf der Extraktion bzw. Verdrängung der flüchtigen Bestandteile mittels atmosphärischer Luft, ist mit der zugehörigen Apparatur in **D. R. P. 29 591** beschrieben.

Nach einem originellen Verfahren gewinnt man den Blütenduft der Pflanzen in der Weise, daß man die die Pflanze umgebende Luft während der ganzen Blüteperiode, von der Knospe bis zum Welken, absaugt und zur Abgabe der in ihr enthaltenen ätherischen Öle durch ein Absorptionsmittel leitet. **(D. R. P. 104 907.)**

Man kann die Duftkörper auf verschiedene Weise extrahieren und dementsprechend die Blütenarten auch einteilen: während beispielsweise Orangenblüten und Rosen das duftende Prinzip völlig ausgebildet enthalten, so daß man es nach einem Pomade- oder Auslaugeverfahren gewinnen kann, erzeugen andere Blüten wie z. B. Jasmin oder Tuberose das duftende Prinzip während der ganzen Blütezeit, so daß man diese Blütenarten nach dem Enfleurageverfahren extrahieren muß, d. h. durch Lagerung zwischen zwei Fettschichten, die die Duftstoffe in dem Maße aufnehmen als sie produziert werden. In **D. R. P. 99 588** wird vorgeschlagen, die Blüten bis zu ihrem Welkwerden, was 24—48 Stunden dauern kann, in reines Wasser zu versenken oder besser noch, da dieses die Zellen zu schnell angreift, in eine geeignete wässerige Lösung, die die gleiche osmotische Kraft besitzt als die Zellflüssigkeit der Blumen. Zur Gewinnung der Riechstoffe sättigt man dann das Wasser bzw. die Flüssigkeit mit Salz, extrahiert mit reinem Äther und erhält nach seinem Verdampfen den Riechstoff als Rückstand, der nach seiner Lösung in Alkohol ohne weiteres als Taschentuchextrakt verwendet werden kann. Man erhält beispielsweise aus 1 kg Maiglöckchenblüten 15 kg parfümiertes Wasser, das 200 g eines genügend starken Extraktes liefert.

Zur Verwertung von Abfallblüten destilliert man das zur Pomadefabrikation bereits benützte Material mit Wasserdampf, extrahiert die gewonnenen Destillationswässer, mit Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Chloroform und konzentriert die erhaltenen Auszüge. Man gewinnt so die nach der Enfleurage und Maceration noch in der Blüte verbliebenen Riechstoffe in relativ reichlichen Mengen. **(D. R. P. 181 965.)**

Als Lösungsmittel für ätherische Öle empfahl **A. Ganswindt** in **Pharm. Zentrh. 1886, 410** Sulfoleate oder sulforierte Fettsäuren.

Bei der Gewinnung der natürlichen Riechstoffe durch Extraktion, Maceration oder Enfleurage verwendet man als Lösungsmittel die Alkyl- und Arylester der Phthalsäure und erhält so Riechstoffe mit völlig erhaltenen Geruchseigenschaften, die sich auch in verdünntem Alkohol lösen, wobei geringe Wachsmengen, die bei der Maceration der Blätter in der Wärme mit in die Lösung gehen, sich beim Abkühlen wieder ausscheiden und leicht entfernt werden können. **(D. R. P. 227 667** und **251 287.)**

Nach **D. R. P. 266 876** benützt man zur Extraktion von Riechstoffen geruchlose, über 90° siedende Lösungs- bzw. Absorptionsmittel, die in Alkohol löslich und in Wasser unlöslich sind. Besonders geeignet ist der Phenyläthylalkohol, den man z. B. (5 kg) mit 10 kg Rosenblättern auf 60—70° erwärmt. Die filtrierte Lösung wird solange zur Extraktion benützt, als sie noch Riechstoff aufzunehmen vermag, schließlich destilliert man das Lösungsmittel wie üblich ab. Zur Enfleurage von Tuberosenblüten breitet man auf die Chassis Tücher, die mit demselben Lösungsmittel oder mit Benzylalkohol, Benzylbenzoat, Benzylmethyläther u. a. getränkt sind, streut auf diese Tücher 20—40 mal die Blüten in geeigneten Mengen auf und überläßt das Ganze jedesmal 3 Tage lang der Ruhe.

Zur Extraktion von Riechstoffen aus Pflanzen bedient man sich nach **F. P. 445 053** und **Zusatz 17 549** der klaren Lösung, die man durch Vermischen von 4 Volumen alkoholischer Ricinusöllösung, 6 Volumen Terpinol und 2 Volumen Benzylalkohol evtl. unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff erhält.

Verfahren und Vorrichtung zum ununterbrochenen Extrahieren von Riechstoffen aus Blumen und Drogenpulvern mittels leicht oder schwer siedender Kohlenwasserstoffe sind in **D. R. P. 270 007** beschrieben.

Zur Herstellung von Blütenextraktölen werden frische Blüten in Südfrankreich nach **H. v. Soden, Journ. f. prakt. Chem. 69, 256,** in geräumigen Gefäßen z. B. mit Petroläther übergossen und bleiben so einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach Ablassen des mit Gerüchen beladenen Petroläthers wird das Verfahren wiederholt, worauf man schließlich die gesammelten Extrakte durch Destillation bei Vermeidung jeder Überhitzung vom Petroläther

befreit. Dieses einfache Verfahren führt zu Blütenextrakten, die neuerdings nach Befreiung von Pflanzenwachsen, Farbstoffen und Harzen auch in alkohollöslicher Form in den Handel kommen. Destilliert man diese Extrakte mit Wasserdampf, so gewinnt man die ätherischen Blütenextraktöle, die sich ebensowohl im Geruch wie auch in ihrem Verhalten recht erheblich von den ätherischen Ölen unterscheiden, die aus den Blüten selbst durch direkte Dampfdestillation gewonnen werden. Den Extraktölen ähnlich sind nur jene Produkte, die man durch Maceration frischer Blüten mit warmem Fett herstellt. Die Ausbeuten an diesen Ölen betragen meist nur wenige Hundertstel Prozent und sinken z. B. bei Veilchen- und Resedablüten auf 0,003%, so daß die Blütenmengen, die zur Extraktion gelangen, recht erhebliche sein müssen. Vgl. **Polyt. Zentr.-Bl. 1866, 478.**

Eine Anlage zur Extraktion des ätherischen Öles aus Sandelholz im Stickstoffstrom ist in **E. P. 176 104** beschrieben.

Die Vorbereitung des Destillationsmateriales, die Einrichtung der Destillationsapparate sowie die Theorie und die Arten der Destillation von Blütenölen und ätherischen Ölen beschreibt **O. Simon** in **Seifenfabr. 34, 1299 u. 1318.**

486. Rosen-, Pfefferminz-, Eucalyptus-, Ylang-, Cassie-, Hyacinthenblütenöl.

Über die ursprüngliche Gewinnung und die schon damalige Verfälschung des Rosenöles siehe **Polyt. Zentr.-Bl. 1867, 542.**

Eine Beschreibung der Rosenölgewinnung in den Balkanländern gibt ferner **R. Baur** in **N. Jahrb. f. Pharm. 1867, 1.**

Über Rosenölgewinnung siehe auch die kurzen Angaben in **Techn. Rundsch. 1911, 514.**

Über Neuerungen auf dem Gebiete der Rosenölindustrie und die Extraktion des Rosenöles mit Heptan oder noch besser mit Oktodecan siehe **Marpmann, Pharm. Zentrh. 1908, 671.**

Geschichtliches über Rosenöl bringt **Tschirch** in **Seifens.-Ztg. 1921, 797 u. 837.**

Über die Rosenölgewinnung in Bulgarien berichtet **Ch. Christoff** in **Pharm. Ztg. 1890, 423.** Im Jahre 1909 waren 7620 ha der bebauten Fläche Bulgariens mit Rosen bepflanzt und der Ertrag betrug 808 560 Miskal Rosenöl, das ist 116 pro ha. Die gesamte Rosenölerzeugung für Bulgarien und die Türkei betrug für 1914 etwa 4500 kg, das mit 1200 Mark für das Kilo bezahlt wurde. Das Rosenölerträgnis der Türkei im Jahre 1916 betrug etwa 45 000 Miskal zu 4,811 g.

Es wurde auch mit Erfolg versucht, aus in Deutschland angebauten Rosen echtes Rosenöl zu gewinnen. Das erhaltene Produkt zeichnete sich vor dem türkischen und bulgarischen Rosenöl durch wesentlich feineres Aroma, größere Ausgiebigkeit und einen höheren Gefrierpunkt (32° gegen 20°) aus, doch bieten die Raumverhältnisse und das wechselnde Klima keine Sicherheit für die Gleichmäßigkeit der Anbauresultate.

Zur Bildung der Duftstoffe in der Pflanze ist die Anwesenheit von Licht unbedingt nötig, da die chlorophyllhaltigen Blätter die Duftstoffe geben, und Chlorophyll seinerseits nur im Lichte entsteht. An Pfefferminzpflanzen stellte ferner **H. Heller** auch fest, daß die Duftstoffe mit der Entwicklung der Pflanze nach der Blüte hinwandern, und daß demnach nicht zur Blüte gelangte Pflanzen mehr ätherisches Öl enthalten. **(D. Parfüm.-Ztg. 5, 153;** vgl. **Krause, ebd. 3, 113.)**

Versuche, die **H. J. Henderson** beim Pfefferminzanbau anstellte, führten zu dem Ergebnis, daß der Standort der Pflanze für die Ausbeute an riechendem Öl von größter Bedeutung ist. So lieferten die am Ufer eines Baches gezogenen Pflanzen (auf frisches Kraut bezogen) vor der Blüte 0,1%, auf schwerem Lehmboden mit kreidigem Untergrund gewachsene blühende Pflanzen 0,409% und gemischte Varietäten auf tiefem sandigen Lehmboden gezogen 0,19% Öl. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 233.)**

Auch **F. Rabak** findet, daß leichter Sand- oder Lehmboden für die Erzeugung erstklassigen Pfefferminzöles am günstigsten ist. Am ölreichsten sind die Blätter und blühenden Stengelspitzen der Pflanze. Die Ölausbeute aus frischem Kraut wird geringer, die Ausbeute an wertvollem Ester steigt, wenn die Pflanze sich dem Reifestadium nähert. Das Trocknen des Krautes, ebenso wie der Frost begünstigen die Esterbildung, Beschattung vermindert sie wohl infolge der herabgesetzten Wasserzirkulation. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 30, 118.)**

Zur Herstellung des Pfefferminzöles bringt man die zerschnittenen Pflanzen, wenn sie in voller Blüte stehen, nach dem Trocknen, das keinen Verlust an ätherischem Öl bedingt, wohl aber gestattet, größere Mengen auf einmal zu verarbeiten, in etwa 2 m hohe mit Zinnkühlern versehene Fässer, auf einen inneren Siebboden, und leitet unter diesen Dampf in die Gefäße, so daß das rohe Öl zusammen mit Wasser sich in der Vorlage kondensiert. **(M. Todd,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 624.)**

In **Seifens.-Ztg. 1911, 1008** berichtet **H. Macon** über Pfefferminzgeist und seine Verwendung, in erster Linie als desodorisierendes Mittel in Zahnwässern und verschiedenen kosmetischen Präparaten. Der Pfefferminzgeist wird auch mit kölnischem Wasser zusammen verwendet; man stellt ihn beispielsweise aus dem Pfefferminzöl (Italo-Mitcham) her, durch Verdünnen mit der 80—100fachen Menge Weinsprit mit oder ohne Zusatz von 5% Anisöl.

Für die Verwendung in der Parfümerie und Kosmetik kommen fünf Gruppen von Eucalyptusöl, und zwar cineol-, citronelal-, citralhaltige, pfefferminzartig riechende und solche von unbestimmten Geruch in Betracht. Der Wert des Öles wird nach seinem Gehalte an Cineol (Eucalyptus globulus) beurteilt. Die erhebliche antiseptische Wirkung des Eucalyptusöles

macht es als Zusatz zu Zahn- und Mundwässern, Zahnpasten, Zahnpulvern usw. geeignet. **(H. Antony, Seifens.-Ztg. 41, 781.)**

Über die Gewinnung und Bewertung des Ylangöles findet sich ein Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 2332.**

Zur Gewinnung des auch künstlich herstellbaren Cassieblütenöles extrahiert man die hauptsächlich in Südfrankreich gepflanzte Acacia farnesiana entweder in Gestalt von Pomaden oder auch als konkrete Blütenöle. In **Seifens.-Ztg. 42, 456** gibt **H. Mann** eine Anzahl Vorschriften zur Herstellung von Parfüms, Puder und Hautcremes unter Verwendung von Cassieöl.

Zur Gewinnung von ätherischem Hyacinthenöl zieht man frisch gepflückte Hyacinthenblüten mehrmals mit kaltem Benzol aus und fällt die eingeengte Lösung zur Befreiung von Fetten und Wachsen mit verdünntem Alkohol. Man erhält so aus 381 kg der Blüten 60,5 g, das sind 0,016%, eines in konzentriertem Zustande unangenehm und scharf riechenden Öles, das erst in starker Verdünnung den natürlichen Blütenduft zeigt. Über die Bestandteile des Öles siehe den **Schimmelschen Aprilbericht von 1910, S. 63.**

487. Andere Blüten- und Riechstoffe.

Die Gewinnung ätherischer Öle wie Lemongrasöl, Palmarosaöl, Citronellöl, Wintergrünöl, Sandelholz-, Rosmarin-, Pfefferminz-, Lavendel-, Eucalyptus-, Ylang- und Rosenöl in den Ursprungsländern ist in **D. Parfüm.-Ztg. 5, 205** beschrieben. Vgl. **ebd. 1919, 219**: Gewinnung von Rosen-, Sassafras-, Citronen-, Pomeranzen-, Bergamotte- und Terpentinöl in den Ursprungsländern.

Über die Kultur der Iriswurzel für Parfümeriezwecke siehe **A. Rolet, Parfüm. Mod. 13, 154.**

Eine Anzahl Vorschriften zur Erzeugung von Parfümerien aus den Extrakten nebst einer Anleitung zur Gewinnung der letzteren (Iris, Vanille, Tonka, Moschus, Styrax) findet sich in **Elsners Chem.-techn. Mitt. 1876/77, 173.**

Über das Patschuli, seine Herkunft und Verwendung siehe **Polyt. Zentr.-Bl. 1874, 607.**

Über die Verwendung des stark aromatischen Costuswurzelöles in der Parfümerie siehe **Seifens.-Ztg. 1912, 161,** woselbst sich auch Vorschriften zur Herstellung von Riechstoffen mit diesem Öl als Grundlage vorfinden.

Über die Herstellung des Kadeöles aus Juniperus oxycederus, ferner über die Herstellung von Patschuliöl, Pulver und-Essenz, berichten **A. Juillet** in **Parfüm. mod. 13, 165** bzw. **G. Voigt** in **D. Parfüm.-Ztg. 6, 103.**

Vorschriften über die Verwendung des Nelkenöles in der englischen Parfümerie- und Seifenfabrikation bringt **Floriane** in **Chem.-techn. Ind. 1919, Nr. 16.**

Über das Nelkenöl in der englischen Parfümerie und Seifenfabrikation wird in **Seifens.-Ztg. 1920, 661** berichtet.

Über die Selbstbereitung und die Eigenschaften des Gewürznelkenöles siehe **Archiv d. Pharm. 66, 129.**

Zur Herstellung von Vanilleextrakt maceriert man die abgeschnittenen, bei Zimmertemperatur getrockneten Vanilleschoten längere Zeit ebenfalls bei Zimmertemperatur mit 60 proz. Alkohol unter Glycerinzusatz in verzinnten Metallgefäßen. Die Aufbewahrung des Extraktes soll in ungestrichenen Fässern bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen und nicht über 1 Jahr dauern. **(J. R. Dean und J. O. Schlotterbeck, Zentr.-Bl. 1920, IV, 823.)** — Vgl. **Bd. IV [511].**

Über die fraktionierte Destillation von Kümmelöl mit oder ohne Wasserdampf siehe die kurzen Angaben in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1086.**

Zur Gewinnung eines erfrischend nach Äpfeln riechenden gelben Öles destilliert man frische Äpfelschalen mit Wasserdampf und äthert das Destillat, das etwas feste Substanz und zuweilen feine, leicht erstarrende Öltröpfchen enthält, aus. Nach Verdunstung des Lösungsmittels hinterbleibt eine weiche Masse, die mit etwas absolutem Alkohol verrieben krystallisiert. **(C. Thomae, Journ. f. prakt. Chem. 1911, 247.)**

Zur Herstellung von Myrrhenharzlösung digeriert man Myrrhe mit Ricinusöl bei Gegenwart von etwas Alkohol, zieht nach Absetzung der wasserlöslichen Bestandteile die überstehende klare ölhaltige Harzlösung ab und filtriert sie. Man kann auch alkoholische Myrrhenharzlauge mit Ricinusöl versetzen und dann den Sprit abdestillieren. **(D. R. P. 63 592.)**

Über die Verwendung des ähnlich wie Weihrauch und Myrrhe oder Benzoe und Toluharz angenehm riechenden Ladanumharzes von Cistus ladaniferus L. (kleinasiatischer Ladanumstrauch), als Fixierungsmittel für feine Taschentuchparfüms, siehe **Seifenfabr. 33, 133.**

Das ätherische Olibanumöl, ist zu etwa 8% im Harz des Weihrauchbaumes enthalten und dient nicht nur zu Räuchermitteln, sondern auch als Zusatz zu feinen Riechstoffen und Sachets, ferner zur Bereitung der Resinacreme Oliban, die sich als Fixierungsmittel für die Riechstoffe von Toilettenseifen bewährt hat. **(A. Antony in Seifens.-Ztg. 1911, 924.)**

Über die Gewinnung der Reinkulturen des Strahlenpilzes Actinomyces odorifer, der den bekannten Erdgeruch der Ackerkrume verursacht, in chemisch reiner Form auf Glycerin als Nährboden siehe **H. Kühl, Naturw. Umsch. 4, 102.**

Zur Herstellung des Fichtennadelextraktes für den Hausgebrauch verfährt man nach **Techn. Rundsch. 1912, 654** in der Weise, daß man je 1 kg frische Nadeln und Zweigspitzen, die man im Mai oder Juni sammelt, mit je 5 l destilliertem Wasser übergießt, nach zweistündigem

Stehen in bedecktem Gefäß ausgepreßt und den Preßrückstand mit 2 l kochendem Wasser übergießt, um ihn ebenfalls nach 1 Stunde auszupressen. Jeder Auszug wird für sich zu einem mäßig dicken Extrakt eingedampft, worauf man mit soviel 90—95proz. Alkohol versetzt, daß die beim Eindampfen ausgeschiedenen Harzteile wieder gelöst werden und eine klare Lösung resultiert. Im Großbetriebe empfiehlt es sich nicht den Extrakt, sondern durch Dampfdestillation des Materiales aus kupfernen Blasen das ätherische Fichtennadelöl selbst herzustellen.

Weitere Vorschriften zur Herstellung von Koniferengeist und ähnlichen auch künstlichen Waldgerüchen finden sich in **Pharm. Ztg. 61, 404** und **Techn. Rundsch. 1907, 517.** Vgl. die Arbeit von **L. E. Andés** in **D. Parfüm.-Ztg. 5, 45**: Über Gewinnung der ätherischen Öle aus den Nadeln und Zapfen der Tannen, Fichten und Kiefern.

Über die Gewinnung des Birkenöles aus dem Birkenholz durch Destillation mit Wasser siehe **E. Hart,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 909.**

Es sei noch auf das Verfahren der Gewinnung von Bittermandel-, Senf- und Birkenrindenöl durch fermentative Spaltung der Glucoside, das sind Verbindungen von Traubenzucker mit (im vorliegenden Fall) Riechstoffen verwiesen. Bezüglich der Ausführung des Verfahrens vgl. das zitierte Werk von **Gildemeister** und **Hoffmann.**

488. Weiterbehandlung der Blütenöle.

Jedes Parfüm sollte, wie es beim Kölnischen Wasser tatsächlich geschieht, nach seiner Fertigstellung mindestens 1 Jahr lagern, da sich immer erst nach längerer Zeit jene Ester und Veränderungsprodukte bilden, die dem Riechstoff das spezifische Gepräge verleihen. Die Ambra-, Moschus- und Zibetinfusionen, ebenso wie feinere Odeurs und Toilettenwässer werden darum auch in Glasballons oder Holzfässern, weniger gut in kleineren Gebinden, im Dunklen während 9—12 Monaten der Ruhe überlassen, so daß sich ähnlich wie beim Weine, jedoch wegen der Konzentration der Ingredienzien in kürzerer Zeit das Bouquet entwickelt. Es ist jedoch hervorzuheben, daß zahlreiche synthetische Riechstoffe, besonders Vanillin und Salicylsäureamylester sich beim Lagern zu ihrem Nachteil verändern. **(H. Mann, Seifenfabr. 1907, 529.)**

Durch Auflösen der gewonnenen Blütenöle in Weingeist bzw. durch Behandlung der durch Fettextraktion gewonnenen Pomaden mit sehr starkem Sprit gewinnt man (am besten auf kaltem Wege) die Extrakte und Essenzen, die in dieser Form in den Handel kommen. Auch in dieser Konzentration sind sie noch zu stark und besitzen meistens einen unangenehmen oder betäubenden Geruch.

Zur Abscheidung der in Alkohol, Äther oder Chloroform gelösten ätherischen Öle oder sonstigen Stoffe, auch zur Abscheidung des Fuselöles aus Rohspiritus kühlt man die Extrakte in einem besonderen Apparat sehr stark ab und sättigt sie mit Kohlensäure, so daß sich alle wirksamen Bestandteile wie beim Verdunstungsvorgang, jedoch in reinerer Form absetzen, ohne bei der folgenden Aufarbeitung wieder in Lösung zu gehen. **(D. R. P. 57 393.)**

Zur Verhütung der Bildung von Emulsionen aus mittels flüchtiger Lösungsmittel gewonnenen Ölen und Wasser dampft man die Fettlösung in Vakuumapparaten ein bis in ihnen eine Steigerung der Luftverdünnung und der Temperatur eintritt, und behandelt dann die Lösung bei einer Temperatur, die ihre Verdichtung ausschließt, mit trockenem Wasserdampf. Das Verfahren eignet sich besonders zur Gewinnung von Blütenölen. **(D. R. P. 58 988.)**

Zur Herstellung eines geeigneten Extraktes z. B. aus konzentriertem reinem Hyacinthenöl verdünnt man das reine Material im Verhältnis 1 : 1000 mit 80proz. reinen Alkohol oder, wenn man den Alkohol vermeiden will, vermischt man zur Herstellung von 1 kg alkoholfreiem Extrakt 200 g konzentriertes Hyacinthenöl mit 800 g Benzylbenzoat. Bei Herstellung von Seifen erfolgt die Verdünnung an und für sich in genügendem Maße, da man für 50 kg Grundseife selten mehr als 200—250 g des unverdünnten Hyacinthenöles verarbeitet. **(Techn. Rundsch. 1911, 237.)**

Zur Herstellung leicht und haltbar emulgierender wasserlöslicher ätherischer Öle, die schon in 5proz. wässerigen Lösungen bedeutend stärker riechen als die unverdünnten Produkte, und sich auch nach vorherigem zehnstündigen Erwärmen auf 40—50° monatelang an der Luft halten, behandelt man sie in evtl. mit Natronlauge und Druckluft oder Ozon vorbehandeltem Zustande oder auch die aus ihnen in reiner Form ausgeschiedenen wirksamen Bestandteile mit den nach **D. R. P. 122 451** hergestellten Mineralöl-Harzölmischungen bei 50—70°, mischt unter Anwendung von Druckluft, setzt das Gemenge dann unter $^1/_2$—1 Atm. Druck und kühlt schließlich vorsichtig ab. Man erhält so leicht und haltbar emulgierende wasserlösliche ätherische Öle vorteilhafter als mittels Fettsäuren oder Fettsäureseifen. **(D. R. P. 146 976.)** — Vgl. **[494].**

Um ätherische Öle, wie sie zur Herstellung von Riechstoffen dienen, oder diese selbst in jedem Verhältnis wasserlöslich zu machen, mischt man 10—20 g des Öles nach **Techn. Rundsch. 1912, 159** u. **829** mit 80—90 g höchstprozentigem, hellem, erwärmtem Türkischrotöl, schüttelt stark durch und erhält so eine klare Lösung, die, in Wasser eingetragen, unverändert klar bleibt. Verwendet man dieses Verfahren dazu, um Kölnisches Wasser klar wasserlöslich zu machen, so ist es notwendig wegen der Anwesenheit größerer Mengen von Kohlenwasserstoffen in den verwendeten ätherischen Ölen die Emulsion weiter zu verdünnen. Ein Vordringen des schwachen Türkischrotölgeruches ist übrigens bei dem stark riechenden Kölnisch-Wasser nicht zu befürchten. Heliotropin und ähnliche Riechstoffe lassen sich durch Zusatz von etwas Alkohol zu ihrer wässerigen Suspension oder Emulsion in Lösung halten.

Zur Erhöhung der Geruchstärke wohlriechender Flüssigkeiten setzt man ihnen nach **D. R. P. 82 297** Stoffe zu, die sich bei Handwärme verflüchtigen, also unter 30° sieden, z. B. Butan, Isopentan, Aldehyde usw. Sättigt man beispielsweise eine wohlriechende Flüssigkeit mit einem bei Zimmertemperatur gasförmigem Körper (Methan), so werden beim Öffnen der Flasche die Geruchstoffe mit dem verdampfenden Kohlenwasserstoff mitgerissen, wodurch ihre Wirkung erhöht wird.

Zur Verbesserung des Geruches ätherischer Öle, besonders zur Beseitigung des scharfen Geruches frischer Öle, setzt man sie nach Zusatz von 20—50 g Manganat pro Hektoliter Flüssigkeit während höchstens 20 Minuten der Wirkung eines elektrischen Stromes von 3—10 Amp./qm Elektrodenfläche aus. **(D. R. P. 118 703.)**

Zur Fixierung des Geruches verschiedener Hilfsstoffe, besonders bei der Herstellung parfümierter Seifen verwendet man den selbst kaum riechenden Salicylsäurebenzylester, der auch in geringen Mengen die Riechkraft der Riechstoffe verstärkt und ihre allzu rasche Verflüchtigung verhindert. **(D. R. P. 144 002.)** — Vgl. **[418]**.

Das Verschneiden der Blütenöle mit geruchlosen Stoffen, die unter den verschiedenartigsten Namen in den Handel kommen (Adinol, Eufixin, Fermin, Solutin, Benzylbenzoat, Terpineol), hat den Zweck die teueren, konzentrierten Öle zu strecken und zu verbilligen, wobei natürlich gleichzeitig der Duft geschwächt wird. Aus diesem Grunde ist es nötig Fixierungsmittel zuzusetzen, unter denen sich nach **H. Antony** am besten Ambrette-Moschus eignet, während das Anhaften des Duftes der Blütenöle auf der Haut am einfachsten durch Zusatz des hellen, wohlriechenden Styraxharzes erreicht wird. **(Seifens.-Ztg. 41, 1192.)**

Ätherische Öle werden nach **Seifens.-Ztg. 1911, 119** haltbarer, wenn man sie mit 1% eines fetten Öles, z. B. Olivenöl, versetzt. Dieses kann beim Auflösen in Alkohol durch Filtration entfernt werden. Im übrigen gilt als wichtigster Grundsatz bei der Aufbewahrung der ätherischen Öle, daß sie kühl und vom Licht abgeschlossen gelagert werden müssen.

489. Synthetische, künstliche und Ersatzriechstoffe.

Deutschl. Kunstriechstoffe (Äther, Alkohole) $^1/_2$ 1914 E.: 226 941; A.: 85 502 dz.

Knoll, R., Synthetische und isolierte Riechstoffe und deren Herstellung. Halle a. S. 1908.

Eine übersichtliche Zusammenstellung der gesamten Patentliteratur über künstliche Riechstoffe findet sich in dem zitierten Buche von **G. Cohn,** Braunschweig 1904, **S. 3.** — In den folgenden beiden Kapiteln können nur einige allgemeine Vorschriften gebracht werden, da die Chemie der synthetischen Riechstoffe wie jene der Teerfarben die Wiedergabe einzelner Vorschriften ausschließt.

Die Fabrikation der synthetischen Riechstoffe in der französischen Industrie beschreibt **J. Dupont** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, I, 26 u. 33.**

Über künstliche Wohlgerüche siehe **Hegel, D. Parfüm.-Ztg. 1, 271.**

Über das Vorkommen von Benzylalkohol und seinen Estern in ätherischen Ölen, sowie seine technische Herstellung siehe **K. Steiner, D. Parfüm.-Ztg. 6, 160.**

Nach **Chem.-Ztg. Rep. 1912, 360** ist das Diphenylmethan, besonders bei hohen Preisen des Geraniumöles, geeignet, dieses in der Seifenparfümerie zu ersetzen.

Der in der Parfümerie vielfach verwendete, nach Ananas oder Reinetten riechende Cocoinäthyläther wird nach **D. R. P. 39 939** hergestellt durch Erwärmen von 1 kg Cocosöl mit 500 bis 600 g Natronlauge vom spez. Gewicht 1,38 auf 32° unter Zusatz von sulfoleinsaurem Ammoniak und Äthylalkohol. Wenn sich keine Cocoinätherdämpfe mehr entwickeln, ist die Reaktion beendet, man verdünnt mit etwa 45° warmem Wasser und destilliert so lange, als ein genügend stark riechendes Destillat übergeht, schüttelt das Destillat mit Petroläther aus, scheidet, und verdampft den Petroläther.

Der Anthranilsäuremethylester liefert mit Limonen, Citral, Linalool, Rhodinol, Benzylalkohol oder anderen Riechstoffen synthetische Blumengerüche und dient ebenso wie Moschus zur Fixierung der Duftstoffe, deren Geruch dadurch anhaftender und länger andauernd wird. **(D. R. P. 122 290.)**

Auch unter Anwendung des nach **D. R. P. 122 568** erhaltbaren Methylanthranilsäuremethylesters erhält man z. B. aus 40 g des Esters mit 800 g d-Limonen, 250 g Dipenten, 1 g Decylaldehyd, 2 g Nonylaldehyd, 4 g Linalool und 3 g Terpineol einen synthetischen Blumengeruch. **(D. R. P. 125 308.)**

Zur Gewinnung eines als Riechstoff verwendbaren Aldehydes aus Nadelholzteer behandelt man dessen bei 150—200° übergehende Destillate in der zur Isolierung von Aldehyden aus Gemischen mit anderen Stoffen üblichen Weise. Das erhaltene, sehr intensiv riechende Produkt soll für sich allein oder im Gemenge mit anderen Riechstoffen, z. B. Terpineol, Benzaldehyd oder Benzylacetat zur Herstellung von Parfümerien dienen. **(D. R. P. 284 794.)**

Bei der Verwendung der höheren Aldehyde in der Riechstoffindustrie als Verstärkungs- oder Fixiermittel muß man auf den geradezu betäubenden Eigengeruch dieser Produkte, der empfindlichen Menschen Kopfschmerzen verursacht, insofern Rücksicht nehmen, als man den Riechstoffmischungen im allgemeinen nicht mehr als 0,1% des Aldehydes zusetzen darf, um den Eigengeruch des Aldehydes nicht vortreten zu lassen. Für sich kommt sein Aroma am

besten in 5 proz. alkoholischer Verdünnung zur Geltung. Für Jasmingrundlage setzt man mit den genannten Einschränkungen Octylaldehyd, für Rosen- und Geraniumgeruch Nonyl-, für Kölnisch- und Floridawasser sowie für Bergamottunterlage Decyl- und Undecyl-, für Maiglöckchen und Veilchen Duodecylaldehyd zu. **(H. Antony, Seifens.-Ztg. 39, 494.)**

Über die Schädlichkeit und Giftwirkung des Nitrobenzols, das als künstliches Bittermandelöl, Mirbanöl, Kirschwasseressenz usw. zur Parfümierung kosmetischer Präparate dient, siehe **Pharm. Zentrh. 1912, 381.**

Auch **H. Heller** weist im Zusammenhang mit zahlreichen Angaben in der Literatur auf die Giftigkeit des Nitrobenzols (Mirbanöles) hin und empfiehlt die Vermeidung dieses Stoffes in den künstlichen Mandelessenzen. **(D. Parfüm.-Ztg. 1920, 6.)**

Jedenfalls sind nach Untersuchungen von **Koelsch** die nitrierten Benzole, vor allem das Nitrobenzol, weitaus die giftigsten Nitroprodukte, während die nitrierten Toluole wenig und die nitrierten Xylole und Naphthaline nicht giftig sind. Die ebenfalls nicht giftigen Nitrophenole und -anisole können Hautkrankheiten erzeugen. **(Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 12, 109 ff.)**

Nach **D. R. P. 232 002** werden wohlriechende Öle aus 100 Tl. Petroleum oder Schwerbenzin erhalten, wenn man diese bis zum spez. Gewicht 0,88 halogenisiert und nach Hinzufügung von 10 Tl. Eisenfeilspänen mehrere Stunden auf 100—140° erhitzt. Das dunkle Öl wird unter Kühlung mit 10 Tl. rauchender Salpetersäure geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und schließlich mit Wasserdampf destilliert. Es destillieren etwa 60 Tl. wohlriechender Öle über. — Vgl. **[245].**

Als Ersatz für Pfefferminzessenz sollen sich ungesättigte Ketone eignen, die man durch Behandlung von Holzteerölen mit Mineralsäure gewinnt. **(D. R. P. 99 255.)**

490. Beispiele zur Herstellung künstlicher Riechstoffe.

Nach **D. R. P. 109 176** erhält man nach Jasmin riechende Stoffe durch Erhitzen von 50 g Phenylglykol, 500 g Wasser, 125 g Schwefelsäure von 66% und 100 g 40% Formaldehyd auf dem Wasserbade; das auf der Oberfläche schwimmende Öl wird mit Äther extrahiert und im Vakuum rektifiziert.

Ein dem wertvollen natürlichen Jasminblütenöl nahezu völlig gleiches Produkt erhält man durch Mischen von 0,55 Tl. Benzylacetat, 0,15 Tl. Linalylacetat, 0,1 Tl. Linalool und 0,2 Tl. Benzylalkohol. **(D. R. P. 132 425.)**

Das Jasminblütenöl wird in neuerer Zeit in so großer Vollkommenheit künstlich dargestellt, daß es nicht nötig ist, den Jasminblütenduft aus natürlichen Blüten durch Maceration zu gewinnen. Die künstlich gewonnene Jasmininfusion hat überdies den Vorteil, daß sie, ohne daß man sie ausfrieren muß, direkt verwendbar ist und auch in starker Kälte nicht aus der Riechkomposition ausscheidet. In **Seifenfabr. 42, 5** bringt **H. Antony** Vorschriften zur Herstellung von Jasmininfusion und einem Heliotropparfüm mit Hilfe dieser Infusion.

Zur Herstellung von künstlichem Ylangöl mischt man 200 Tl. Linalool, 130 Tl. Geraniol, 50 Tl. Cadinen, 2 Tl. Eugenol, 10 Tl. p-Kresolmethyläther und 60 Tl. Benzoesäuremethylester mit 150 Tl. Benzylalkohol, 100 Tl. Benzylacetat, 67 Tl. Benzoesäurebenzylester, 20 Tl. Isoeugenol, 40 Tl. Isoeugenolmethylester, 1 Tl. Kreosol, 100 Tl. Eugenolmethyläther, 20 Tl. Salicylsäuremethylester und 0,5 Tl. Antranilsäuremethylester. Durch Abänderung der Gewichtsverhältnisse oder weitere Zusätze oder Weglassungen können Geruchvariationen erzielt werden. **(D. R. P. 142 859.)**

Zur Verstärkung künstlicher Blumengerüche setzt man den Ölen das nach **D. R. P. 149 603** bereitete Farnesol, das ist ein Alkohol der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O$ zu. Man gewinnt z. B. auf diese Art künstliches Cassieblütenöl (Akaziengeruch) von vollem, blumigem Charakter aus 550 Tl. Salicylsäuremethylester, 200 Tl. Benzylalkohol, 80 Tl. Linalool, 13 Tl. Geraniol, 28 Tl. Terpineol, 20 Tl. Jonon, 60 Tl. Iron, 20 Tl. Decylaldehyd, 30 Tl. Cuminaldehyd und 200 Tl. Farnesol oder künstliches Maiglöckchenöl aus 50 Tl. Geraniol, 30 Tl. Zimtalkohol, 2 Tl. d-Jonon, 1 Tl. Benzaldehyd und 20 Tl. Farnesol. Auch natürliche Blütenöle werden durch den Zusatz des Alkohols verbessert und verstärkt. **(D. R. P. 139 635 und 150 501.)**

Über Herstellung von Eucalyptol aus Eucalyptusöl durch Zusatz von Phosphorsäurelösung. Abpressen der erhaltenen krystallinischen Verbindungen, deren Zerlegung durch heißes Wasser und fraktionierte Destillation des reinen ätherischen Öles siehe **D. R. P. 80 118.**

Die einfache Herstellung von künstlichem Rosenwasser beschreibt **Wagner** in **Dingl. Journ. 147, 395**: Wird das ätherische Öl der Gaultheria procumbens (Wintergrünöl, Gaultheriaöl) mit Kalilauge gekocht, so bildet sich ein Krystallbrei von salicylsaurem Kali. Die von diesem Krystallbrei abgegossene Mutterlauge besitzt einen durchdringenden Rosengeruch und liefert bei der Destillation mit Wasser ein künstliches Rosenwasser, das vollständig das echte Rosenwasser zu ersetzen vermag. An demselben Orte wird noch erwähnt, daß eine Lösung von fettsaurem Äthyloxyd in Weingeist einen vortrefflichen Geruch nach Melonen besitzt und zu künstlichen Wohlgerüchen verwendbar ist.

Rosen- oder Resedageraniol erhält man durch Destillation von Rosen- oder Resedablüten unter Zusatz von reinem Geraniol mit Wasserdampf. **(D. R. P. 88 280.)**

Über das künstliche Rosenöl (Rose von Schiras) und über Riechstoffe, die mit ihm als Grundlage hergestellt werden, berichtet **H. Antony** in **Seifens.-Ztg. 1912, 1392.**

Zur Gewinnung von Vanillin aus Eugenol, Isoeugenol, Coniferin oder Coniferylalkohol in 95% der theoretischen Ausbeute, setzt man diese Stoffe bei 50—60° der gleichzeitigen Einwirkung von Luft und ultraviolettem Licht aus. (**D. R. P. 224 071.**) — Vgl. **Bd. IV [511]**.

Zur Verwendung in der Parfümerie läßt sich das Vanillin, wenn man die Bräunung der Präparate vermeiden will, im allgemeinen nur in geringen Mengen benutzen Es ist überdies weder licht- noch alkalibeständig. Mit Vanillin parfümierte Pomaden füllt man am besten in lichtundurchlässige oder lichtbrechende Töpfe, andere kosmetische Präparate in Blechschiebedosen. Von Seifen parfümiert man nur die dunkelbraun gefärbten Sorten mit Vanillin und verpackt sie dann am besten in Stanniol oder leichtes Pergamentpapier. (**H. Macon, Seifens.-Ztg. 39, 612.**)

Die begehrtesten künstlichen Riechstoffe sind das Neroliöl, das Bergamotteöl und das Rosenöl, die künstlich heute schon in so vollkommener Weise hergestellt werden, daß die natürlichen Produkte (besonders gilt dies für die ersten beiden Ölsorten) zum Teil aus ihrer Position verdrängt wurden. In **Seifens.-Ztg. 1912, 1233** finden sich auch einige Vorschriften zur Gewinnung fertiger Parfüms. So stellt man beispielsweise ein Kölnisches Wasser unter Verwendung dieser künstlichen Öle her aus 6 g Petitgrainöl, 30 g synthetischem Neroliöl, 50 g Rosmarin-, je 120 g Portugal- und künstlichem Citronenöl unter Hinzufügung einer Lösung von 150 g künstlichem Bergamotteöl und 10 g Geraniumöl de Grasse in 25 l Weinsprit.

491. Kölnisches Wasser.

Nach **H. Mann** ist die erste Bedingung zur Erzielung eines wirklich guten Kölnischwasserpräparates, daß man von reinsten Materialien ausgeht und das fertige Produkt behandelt, „wie einen edlen Wein". Wesentlich ist vor allem bei der Herstellung von Kölnischem Wasser die Verwendung von reinstem Weinspiritus, da die geringe Menge des in ihm vorhandenen Önanthäthers das Bouquet in entscheidender Weise beeinflußt. Wichtig ist auch, daß man die ätherischen Öle mit Ausnahme des Rosmarin- und Neroliöles im Alkohol löst, diesen destilliert und dem Destillat sodann die anderen Öle zusetzt. Schließlich ist auch langes Lagern erforderlich und das destillierte Wasser darf dementsprechend erst nach Tagen oder Wochen zugesetzt werden. (**B. Zienle, Seifens.-Ztg. 48, 191.**)

In **Dingl. Journ. 1850, III, 160** berichtet **Varrentrapp** über die Herstellung des echten Kölnischen Wassers nach verschiedenen Methoden. So soll **Farina** selbst die Vorschrift zur Herstellung seines Kölnischen Wassers mitgeteilt haben, nach der man in folgender Weise verfährt: 33 Tl. Salbei, ebensoviel Thymian, je 24 Tl. Melisse und Krauseminze, 1 Tl. Kalmus, $^1/_2$ Tl. Angelikawurzel, 0,25 Tl. Campher, 8 Tl. Rosenblätter, ebensoviel Veilchenblätter, 4 Tl. Lavendelblumen, 2 Tl. Wermut, je 1 Tl. Orangenblüten, Muskatnuß, Gewürznelken, Zimt und Muskatblüte, ferner 2 in Stücke zerschnittene reife Orangen und 2 Citronen werden mit 600 Tl. Spiritus übergossen, worauf man nach 24stündigem Stehen 400 Tl. im Wasserbade abdestilliert und dem Destillate je 3 Tl. Citronen-, Cedra-, Melissen- und Lavendelöl, je 1 Tl. Neroli-, Rosmarin- und Jasminblütenöl und 24 Tl. Bergamotteöl zusetzt. Das Kölnischwasser verliert bei längerem Stehen seinen Wohlgeruch; diesem Übelstande wird durch Zusatz eines weingeistigen Auszuges von Storchschnabelblüte abgeholfen.

Nach **Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 757** lautet die Vorschrift zur Bereitung der Eau de Cologne von **J. Maria Farina** wie folgt: 4 Tl. Benzoeharz werden in Alkohol gelöst und mit der Lösung von 8 Tl. Lavendel- und 4 Tl. Rosmarinessenz in hochgrädigem Weingeist vereinigt. Zu dieser Lösung werden nach und nach unter Umrühren 20$^3/_4$ Tl. Neroli-, 20$^4/_5$ Tl. Petitgrain-, 20$^4/_5$ Tl. Cedrat-, 41$^4/_5$ Tl. Portugal-, 41$^4/_5$ Tl. Citronen-, 41$^4/_5$ Tl. Bergamotteöl und der alkoholische Auszug der Geraniumblüte hinzugesetzt. Die Mischung wird nun im Faß stark geschüttelt, das Faß wiederholt abgelassen und wieder gefüllt; nach 14 Tagen ruhigen Stehens ist das Produkt marktfähig.

Zur Herstellung von echtem Kölnischem Wasser destilliert man ein Gemisch von 20 Tl. Neroli-, 10 Tl. Rosmarin-, 30 Tl. Citronen-, 10 Tl. Bergamotte- und 30 Tl. Pomeranzenschalenöl nach **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1878, 708** mit überhitztem Wasserdampf, nachdem man eine kleine Menge Natriumbisulfit zugesetzt hat, löst 500 g der erhaltenen Essenz in 30 l Alkohol von 83—90%, erwärmt auf dem Wasserbade auf etwa 60% und läßt erkalten. Diese Vorschrift der Großindustrie läßt sich zur Gewinnung eines weniger intensiv riechenden Produktes auch insofern modifizieren, als man die Destillation mit Wasserdampf entfallen läßt und das Gemenge des Alkohols mit den ätherischen Ölen entsprechend längere Zeit bei etwa 60° digeriert.

Oder man löst nacheinander in 5 l reinstem Weingeist 54 g Bergamotteöl, 18 g Cedernöl, 9 g Lavendelöl, 24 Tropfen Neroliöl, 24 Tropfen Rosmarinöl, 24 Tropfen Nelkenöl, 20 Tropfen Zimtöl und 0,06 Moschus. Als die Mischung gleichsam belebender Zusatz wird noch empfohlen, dem Ganzen 20 Tropfen Salmiakgeist zuzusetzen. (**Polyt. Notizbl. 1864, Nr. 12.**)

Die Blumen-Kölnischwässer werden durch Zusatz verschiedener ätherischer Öle, Essenzen oder Blütengerüche zu einer Grundlage von gewöhnlichem Kölnischwasser hergestellt. Man erhält so z. B. Reseda-Eau de Cologne aus 10 l Grundparfüm mit 100 g Resedageraniol von Schimmel und 20 g Resedaöl künstlich. Auch Campher, Kochsalz, Menthol, Eucalyptol und andere desinfizierend oder heilkräftig wirkende Stoffe werden dem Kölnischwasser zugesetzt.

In Griechenland erzeugt man das Kölnische Wasser, entsprechend dem lokalen Geschmack, in etwas anderer Weise. Eine Grundvorschrift bringt **H. Macon** in **Seifens.-Ztg. 1907, 978.** Mit geringen Abänderungen vermischt man 7000 Tl. Weinsprit, 80 Tl. Petitgrainöl, 100 Tl. Citronenöl,

100 Tl. Bergamotteöl, 20 Tl. Neroliöl, 30 g Rosmarinöl, 5 g Wachholderbeeröl, 20 g Thymianöl (weiß), 30 g Melissenöl und 15 g Bois de Rhode, ein ätherisches Öl, das diesem griechischen Kölnischwasser einen spezifischen Geruch verleiht, mit 2000 Tl. Orangenblütenwasser.

Ein billiges Kölnischwasser für Friseure, dem man zur Erzielung einer kühlenden Wirkung etwas Menthol beigibt, erhält man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 984** durch Lösen von 10 g Lavendelöl, 100 g Bergamotteöl, 8 g Rosmarinöl, 15 g Neroliöl (künstlich), 100 g Citronenöl, 20 g Pomeranzenschalenöl in 10 l Spiritus unter Zufügung von 2 l Wasser.

Eine andere erprobte gute und billige Vorschrift zur Herstellung von Kölnischwasser veröffentlicht **W. Hansen-Gerthe** in **Techn. Rundsch. 1907, 68**: Man löst in 1 l Spiritus 10 Tropfen Zimtöl, 12 Tropfen Geraniumöl, 15 Tropfen Orangenblütenöl, 5 g Citronenöl, 15 g Bergamotteöl und 3 g künstlichen Moschus.

Ein sehr billiges Ersatzprodukt für Kölnischwasser wird nach **Seifens.-Ztg. 1911, 397** erhalten aus 5000 Tl. Sprit, 30 Tl. Bergamotteöl, 50 Tl. Citronenöl, 10 Tl. Citral, 5 Tl. Rosmarinöl, 12 Tl. Lavendelöl und 5000 Tl. destilliertem Wasser.

Über die Gewinnung von festem Eau de Cologne für Räucherzwecke nach **A. de Bizarel** siehe das zitierte Buch von **H. Mann, S. 152.**

492. Wohlgeruchmischungen auf verschiedenen Riechölgrundlagen.

Die moderne Riechstoffabrikation benützt als Ausgangsmaterialien die alkoholischen Lösungen natürlicher oder künstlicher Riechstoffe oder Riechstoffextrakte (Pomaden, ätherische Öle) und mischt sie. Es ist ersichtlich, welche gewaltige Zahl von einzelnen Kombinationen möglich ist, wenn man die Menge der natürlichen und künstlichen Wohlgerüche und Extrakte in Rücksicht zieht.

Eine Parfümmischung wird um so abgerundeter, je mehr Einzelriechstoffe und Fixierungsmittel für diese, also z. B. für Moschus, Zibet, Ambra oder auch, in sparsamer Dosis, Patschuliöl sie enthält, desto größer ist aber auch die Gefahr des Mißlingens wegen der durch die zahlreichen Gemengebestandteile bedingte große Zahl möglicher Wechselumsetzungen. (**H. Griff, Seifens.-Ztg. 43, 122.**)

Der in der Riechstoffindustrie verwendete Alkohol darf keinen Eigengeruch besitzen und muß daher in reinster Form zur Anwendung gelangen. Am besten beurteilt man seine Eignung durch den Geruch der Dämpfe, die sich entwickeln, wenn man geringe Mengen des Sprites in kochendes Wasser gießt. Zur Verhinderung des Auftretens evtl. Eigengeruches dienen Lösungen wohlriechender Harze und Balsame oder Auszüge aus duftenden Kräutern oder auch Lösungen künstlicher Riechstoffe, wie Vanillin oder Cumarin, die man den mit dem Sprit zu verarbeitenden Präparaten zusetzt. (**Seifens.-Ztg. 32, 236.**)

Eine Anzahl von Vorschriften und praktischen Winken zur Herstellung von Spezialparfümerien auf Grundlage von Tuberose, Cassie, Maiglöckchen, Orange, Full, Sandel, Rose usw. mit Ylang, Moschus oder Moosinfusionen, evtl. auch von Lavendel mit Rose, Vanille, Neroli und Moschus bringt **H. Mann** in **Seifens.-Ztg. 1908, 123.** Verfasser weist auch darauf hin, daß Riechstoffe wie Patschuli oder Aubépine wegen ihres vorherrschenden Charakters zu vermeiden sind, und nennt unter den Binde- und Fixiermitteln besonders Ambra, Moschus, Zibet und verschiedene Resinoide.

In **Seifens.-Ztg. 1911, 1367** findet sich ein Bericht von **H. Mann** über „Extrastarke Taschentuchparfüms". Man stellt zunächst starke Tinkturen aus den krystallinischen Riechstoffen her und verwendet diese als Verschnittmittel. So löst man z. B. Vanillin, Cumarin, Heliotropin usw. in etwa der zehnfachen Menge Alkohol, verdünnt diese extrastarken Auszüge dann für die Herstellung der einzelnen Riechmittel abermals mit etwa der zehnfachen Menge Spiritus und versetzt mit anderen Riechstoffen. Von den etwa 20 Vorschriften, die sich in der Originalarbeit finden, seien folgende zitiert: Parfüm Paquerette ist ein Gemenge von 100 g Paquerette N, 200 g Heliotropin extra, 40 g Tinktur Ambra M, extra, 25 g Tinktur Vanillin extra, 100 g Omega-Moschus. Zur Gewinnung eines Veilchenparfüms mischt man 10 g Waldveilchenblütenöl, S und C, 20 g Solution Irisöl extra, 10 g Tinktur Heliotropin extra, 10 g Tinktur Omegamoschus Fl.

Das fast farblose, kräftig balsamisch riechende und entfernt an Irisöl erinnernde Angelicaöl wird vielfach zu Mundwässern, Zimmerparfüms und Tannenduftpräparaten verarbeitet oder als Fixiermittel in Seifenparfüms benützt. Feines Floridawasser wird hergestellt aus 1000 g Angelicawurzelinfusion, 1000 g Iriswurzelinfusion, 30 g Bergamotteöl synth., 30 g Lavendelöl ff., 2,5 g Geraniumöl Bourb., 1 g Nelkenöl, 1 g Vanillin, 15 g Infusion Moschus echt, 72 g Infusion Benzoe, 50 g Habanahonig, 1 g Neroliöl echt, 500 g Rosenwasser. Feines Canangawasser setzt sich zusammen aus: 1000 g Iriswurzelinfusion, 500 g Angelicawurzelinfusion, 0,5 g Bittermandelöl, echt, 50 g Infusion Moschus, echt, 25 g Bergamotteöl, synthetisch, 20 g Citronenöl, 40 g Infusion Tolu, 14,5 g Canangaöl, 1600 g Weinsprit, 1800 g Orangenblütenwasser. Angelicaöl ist auch als Zusatz zu Zahnpasten und -pulvern zu verwenden. (**Seifens.-Ztg. 37, 672.**)

In **Seifens.-Ztg. 1911, 925** werden einige Riechstoffvorschriften mit dem Olibanumöl (Weihrauch) als Grundlage gebracht. Man erhält beispielsweise „Bouquet Pompeji" aus 1000 g Infusion Cassia I, 5 g Rosenöl, 200 g Infusion Benzoe, 300 g Tinktur Ambrettemoschus, 2 g Vanillin, 30 g Bergamotteöl (synthetisch), 10 g Olibanumöl und 500 g Infusion Orange I. Außerdem findet sich eine Vorschrift über die Herstellung von „Savon prince" mit Olibanumölzusatz. — Vgl. **[418].**

Das gelbliche, stark aromatisch riechende Salbeiöl ist das ätherische Öl aus den Blättern des Salbeikrautes und wird hauptsächlich aus dalmatiner Pflanzen gewonnen. Wegen seiner Wohlfeilheit benützt man es bei Parfümierung der Toilettenseifen an Stelle des teuren Lavendelöles. So ist z. B. ein Parfüm für Lavendelseife folgendermaßen herzustellen: 1000 g Salbeiöl; 800 g Terpineol; 100 g Geraniumöl, synthetisch; 4 g Cumarin; 10 g Moschus, künstlich. **(Seifenfabr. 1912, 1207.)**

Vorschriften zur Herstellung von Verbenaseife, Verbenatoilettenwasser und Verbenaparfüm, ferner Angaben über Herstellung von Jasmininfusion und Heliotropparfüm von **G. Antony** finden sich in **Seifens.-Ztg. 1915, 5** bzw. **27.**

Das Vetiveröl stellt das ätherische Öl aus den Wurzeln eines besonders in Indien, Brasilien und Neucaledonien vorkommenden Grases dar. Das goldgelbe, nach längerem Lagern dunkelbraune Öl ist wegen seines stark anhaftenden aromatischen Geruches ein gutes Parfümfixiermittel. Die durch Dampfdestillation von ihrem Ölgehalt befreite Vetiverwurzel wird noch in feingemahlenem Zustande zu Sachetpulvern verwendet. Vetiver Taschentuchparfüm: 3000 g Infusion Rose; 80 g Vetiveröl; 5 g Jasminblütenöl; 8 g Rosenöl, künstlich; 5 g Vanillin; 100 g Infusion Zibet; 80 g Infusion Tolu; 5 g Costuswurzelöl. Vetiver Seife: 50 kg Grundseife; 200 g Vetiveröl, 100 g Bergamotteöl, künstlich; 100 g Styrax, flüssig; 100 g Geraniumöl, künstlich; 40 g Petitgrainöl, künstlich; 80 g Infusion Zibet; 20 g Canangaöl. Sachetpulver Peau d' Espagne: 2000 g Vetiverwurzelpulver; 1000 g Iriswurzelpulver; 1000 g Sandelholzpulver; 30 g Vetiveröl; 15 g Rosenöl, künstlich; 25 g Geraniumöl, künstlich; 100 g Moschusreste; 5 g Jasminöl. **(Seifenfabr. 1913, 1.)**

Das Guajakholzöl, aus dem Holze eines argentinischen Baumes gewonnen, wird wegen seines teeartig aromatischen Geruches als Fixiermittel für Rosenparfüms, ebenso als Verfälschungszusatz des Rosenöles verwendet. Auch als Fixiermittel für Veilchenseifenparfüms ist es zu empfehlen, z. B. in folgender Zusammenstellung: 200 g Irisine; 130 g Geraniumöl Flora, künstlich; 50 g Neroliöl, künstlich; 80 g Portugalöl; 300 g Guajac-Holzöl; 8 g Ambrettol; 50 g Benzylacetat. Guajac-Holzöl wird häufig als Zusatz zu Zahn- und Mundwässern verwendet, z. B. im Eau de Botot. Über dieses siehe auch **F. Neudeck, Seifens.-Ztg. 1916, 235.** Zur Herstellung einer Guajac-Holzinfusion läßt man 1000 g geraspeltes Guajac-Holz und 5000 g Weinsprit unter oftmaligem Schütteln an einem gut temperierten Ort stehen, filtriert und gießt auf das Holz wieder 5000 g Weinsprit. Dieser zweite Auszug dient zum Ansetzen einer neuen Infusion. Eine Infusion aus dem ebenfalls häufig im Handel vorkommenden gereinigten, anisartig riechenden Guajac-Harz wird aus 400 g Guajac-Harz und 10 000 g Weinsprit hergestellt. Diese Mischung läßt man an gut temperiertem Ort so lange stehen, bis alles Harz im Alkohol gelöst ist. **(Seifenfabr. 33, 337.)**

Vorschriften zur Herstellung von Schneeglöckchenparfüm für Puder und Seife, ferner für ähnliche Präparate mit Flieder-, Maiglöckchen-, Rosen-, Cassieblüten- und Jasmingeruch, auch für alkoholfreie Riechstoffe, bringt **B. Zienle** in **Seifens.-Ztg. 1917, 275** u. **416** bzw. **H. Mann, ebd. 1914, 480; 1915, 373** u. **456** usw.

In **Seifens.-Ztg. 1913, 232** veröffentlicht **H. Mann** eine Anzahl von Vorschriften zur Herstellung kosmetischer Präparate, die mit Resedageruch parfümiert sind. So erhält man beispielsweise ein Reseda-Blütendufttoilettenwasser aus 12 kg Weinsprit, 4 kg Rosenwasser oder destilliertem Wasser, 30 g künstlichem Geraniumöl, 40 g synthetischem Bergamotteöl, 100 g Tinktur Ambrettol, 120 g Infusion Perubalsam, 100 g Solution Irisöl, je 8 g Jasminöl und Mignonette, 20 g Terpineol, 5 g künstlichem Rosenöl und 3 g Isoeugenol.

In **Seifens.-Ztg. 1913, 553** veröffentlicht **H. Mann** eine Anzahl Vorschriften zur Herstellung von Riechstoffen, die das riechende Prinzip der tropischen Orchideen enthalten.

In **Seifens.-Ztg. 1913, 689** berichtet **H. Maçon** über die Verwendung des Veilchenblätteröles zur Herstellung von Riechstoffen.

493. Wohlgeruchmischungen mit Spezialpräparaten.

In **Seifens.-Ztg. 1911, 1093** wird über einige neue künstliche Riechstoffe berichtet, die mit Grundessenzen einer Specialfirma hergestellt sind. Von den 12 Vorschriften auf **S. 1094** u. **1117** sei folgende zitiert: Extrait Violette de Parme: 4000 g Auszug I aus Huile à la Violette Nr. 36, 1000 g Infusion Jasmin I, 400 g Infusion Rose I, 500 g Solution Veilchenöl-Alpha „Kape“, 5 g Ylang-Ylangöl, 5 g Veilchengrüngeruch, 10 g Margot liquide (Lautier fils), 50 g Solution Ambramoschus, 10 g Myristinsäuremethylester. Außerdem werden Vorschriften für Riechstoffe angegeben, die mit den neuen Grundlagen: Asperulin, Cetylalkohol, Parakresolmethyläther, Bromstyrol, Phenylacetaldehyd, Jasmo Kape usw. hergestellt sind.

Mit Hilfe künstlicher Riechstoffe können Parfüms in einigen Stunden fertiggestellt werden, während die Anfertigung von Parfüms aus Blütenpomaden 1—2 Monate dauerte. Man erhält z. B. Heliotroparfüm aus 200 g Heliotropin extra, 250 g Solution Cumarin, 80 g S. Vanillin, 50 g S. Bittermandelöl, 250 g Zimtalkohol, 500 g Infusion Jasmin, 500 g I. Rose, 500 g J. Orange, 500 g J. Tuberose, 100 g Infusion Zibet, 100 g Benzoe Siam, 5 g Ylang-Ylangöl, 5 g Rote Rose, 5 g Vanillin, 20 g Ambrettol Moschus. Parfüm Rose Marechal Niel: 1500 g Infusion Rose, 300 g Tuberose, 75 g Tolubalsam, 50 g Moschus echt, 450 g Iris, 50 g Neroliöl synth., 2 g Nelkenöl Zanzibar, 15 g Rose alpine, 10 g künstliches Rosenöl, 50 g Solution Vanillin, 10 g S. Cumarin, 50 g S. Ambrettol, 500 g Spiritus. Fliederparfüm: 35 g Heiko Flieder, 5 g Heiko Narcisse,

2 g Aubépine, 3 g Amylacetat, 10 g Ylang-Ylangöl, 10 g Zibettinktur, 2 g Heiko Rose flüssig, 2 g Hyacinthin, 350 g Spiritus, 40 g Wasser. Weitere Recepte bringt **B. Zienle in Seifens.-Ztg. 42, 804 u. 828.**

Ein „Fata Morgana" genanntes Hyacinthenblütenparfüm besteht aus: 2000 g Infusion Moos, 3000 g Infusion Rose, 10 g Rose (konkrete Essenz) S. & A., 25 g Rosenöl echt, 2 g Neroliöl, 3 g Vanillin, 20 g Moschus Ambrette Flora, 200 g Hyacinthenblütenöl N Flora, 3 g Ylang-Ylangöl, 15 g Sandelholzöl, 1000 g Solution Irisöl. **(Seifens.-Ztg. 41, 1092.)**

Bouquet Farnesina (Cassieparfüm): 2500 g Infusion Rose I, 1800 g Infusion Cassie, 70 g Cassie S., hell, D. F., 20 g Ylang-Ylangöl Mayotte, 4 g Irisöl, konkret, H. & R., 45 g Heliotropin, 10 g Rosenöl echt, 10 g Jasminblütenöl, 100 g Infusion Moschus echt, 50 g Infusion Benzoe. **(H. Mann, Seifens.-Ztg. 42, 456.)**

In **Seifens.-Ztg. 1911, 719** finden sich 7 Vorschriften zur Herstellung von Riechstoffen mit Hilfe der Geißblattblütenöle. So mischt man z. B. zur Herstellung des Taschentuchparfüms „Blüten des Kaukasus" ein Gemenge von 10 000 g Infusion I Jasmin, 300 g Geißblattblütenöl, 260 g Terpineol, 80 g Aubépine, 100 g Novoviol, 600 g Infusion Benzoe, 20 g Rosenöl, 60 g Lavendelöl (Montblanc) und 8 g Vanillin.

Über Flieder- und Geißblattriechstoffe und über die aus den betreffenden Handelsprodukten hergestellten Parfüms berichtet **H. Mann** in **Seifens.-Ztg. 1912, 1039.** Zugleich gibt er auch Vorschriften zur Herstellung von Parfüm „Lilas de Perse und d'Espagne" und zur Darstellung eines Toilettenwassers, das unter dem Namen „Deutscher Flieder" in den Handel kommt, alle mit Verwendung dieser Fliederblütenöle.

In **Seifens.-Ztg. 1911, 4** wird eine Anzahl Riechstoffrezepte angegeben, die mit dem fetten Senföl (Sinapol) als Grundlage hergestellt werden. Man erhält z. B. ein Veilchenhaaröl aus 1000 g Sinapol, 5 g Iridolin, 2 g Champaccaöl, 5 g Bergamotteöl und 2 g Geraniumöl. (Weitere Vorschriften siehe Original.)

In **Seifens.-Ztg. 1912, 196** bringt **H. Antony** eine Anzahl von Vorschriften zur Herstellung von Wohlgerüchen mit Lupinol als Grundlage, das den natürlichen Lupinengeruch sehr gut wiedergibt. Den Geruch der weißen Lupine ahmt z. B. eine Komposition nach, die aus 1000 g Infusion Jasmin, 100 g Infusion Tuberose, 8 g Lupinol, 1 g Ylangöl, 0,3 g Omegamoschus, 1 g Vanillin, 40 g Infusion Iriswurzel, 1,5 g Citronenöl und 50 g Infusion Benzoe besteht. Weitere Vorschriften zur Nachahmung des Geruches blauer und sizilianischer Lupine, ebenso jene zur Herstellung der entsprechenden Toilettenwässer finden sich im Original.

Siehe ferner **Seifens.-Ztg. 1911, 164, 480, 529:** Herstellung von Riechstoffen mit Nephrin, Radiolette und anderen Specialprodukten verschiedener Firmen als Grundlage.

Über Rosenparfüms und Vorschriften zur Herstellung der verschiedenen Riechstoffe und Toilettenwasser aus bestimmten Handelsprodukten siehe **Seifens.-Ztg. 1912, 293.**

Die folgenden Vorschriften zur Bereitung verschiedener Wohlgeruchkompositionen mit den Präparaten einer Firma (Heikoriechstoffe) sollen nur ein Bild über die zahlreichen Kombinationsmöglichkeiten bieten.

Parfüm „Rote Rose": 3000 g Tinktur Rose (1 proz. Lösung von Pomadenextraktöl), 20 g Extraöl aus frischen Rosenblüten, 100 g Réuniol, 20 g Heiko-Viodoron E, 10 g Réuniolacetat, 50 g Phenyläthylalkohol, 250 g Rote Rose Heiko, 400 g Moschus-Tinktur echt, 6150 g Weinsprit. — Oder: 50 g Rote Rose Heiko, 750 g Sprit, 20 Tropfen bulgarisches Rosenöl, 30 g Moschustinktur echt, 85 g Wasser.

Teeroseparfüm: 50 g Teerose Heiko Nr. 1124, 20 g Moschustinktur echt, 750 g Sprit, 10 Tropfen Patschuliöl, 20 Tropfen Jasminöl, 20 Tropfen bulgarisches Rosenöl.

Parfüm „Flieder": 70 g Heiko-Flieder Nr. 830, 900 g Sprit, 30 g Benzoetinktur, 100 g Wasser, 10 g Zibettinktur.

Parfüm „Flieder": 350 g Heiko-Flieder Nr. 830, 30 g Heiko-Jasmin, 20 g Aubépine, 20 g Benzylacetat, 5 g Ylang-Ylangöl, 10 g künstlicher Moschus, 65 g Benzylbenzoat, 8500 g Sprit, 1000 g Wasser.

Maiglöckchenparfüm: 360 g Jasmintinktur (1 proz. Lösung von Pomadenextraktöl), 280 g Rosetinktur (1 proz. Lösung von Pomadenextraktöl), 60 g Cassietinktur (1 proz. Lösung von Pomadenextraktöl), 60 g Veilchentinktur (1 proz. Lösung von Pomadenextraktöl), 160 g Iris I-Tinktur, 30 g Vanillintinktur, 20 g Zibettinktur, 16 g Maiglöckchenblütenöl, $1^1/_2$ g Ylang-Ylangöl Ia.

Parmaveilchenparfüm: 1000 g Jasmintinktur (1 proz. Lösung von Pomadenextraktöl), 1000 g Veilchentinktur (1 proz. Lösung von Pomadenextraktöl), 1000 g Rosentinktur (1 proz. Lösung von Pomadenextraktöl), 60 g Heiko-Viodoron E, 30 g Heiko-Rose Nr. 100, 5 g Extraktöl aus frischen Veilchenblüten, 10 g Heiko-Fixateur, 6895 g Weinsprit.

Waldmaiglöckchenparfüm: 50 g Waldmaiglöckchen Heiko Nr. 1196, 1000 g Weinsprit, 50 g Benzoetinktur, 1 g bulgarisches Rosenöl, 100 g Wasser. **(Seifens.-Ztg. 1915, 682.)**

Diese Reihe ließe sich unter Zuziehung der Erzeugnisse anderer Firmen beliebig verlängern.

494. Alkoholersatz, spritfreie und spritarme Riechstoffmischungen. — Fermenturen.

In dem kleinen Buche von **R. M. Gattefosse,** Formulaire de Cosmétique, Parfumerie sans Alcool, Lyon 1913, sind zahlreiche Vorschriften für die in neuerer Zeit viel gewünschten alkoholfreien Parfümerien enthalten.

In **Amer. parf. 15, 170** beschreibt **M. de Groote** die Herstellung alkoholfreier Geruchsemulsionen.

Es lösen sich im Kilogramm Wasser bei 15°: 20 g Phenyläthylalkohol, 10 g Benzylalkohol, je 8 g Vanillin und Bourbonol, 5 g 10proz. Jonon, 2 g künstliches Rosenöl, je 1 g Heliotropin, Aubépine, Jasminblütenöl, künstlich, 1,8 g Benzoesäure, 2 g Cumarin, je 0,5 g Hyacinthin und Muguet und 0,2 g Trefol. Diese Riechstoffe eignen sich daher zur Herstellung alkoholfreier Parfümerien, doch ist es gut nicht bis zur äußersten Grenze der angegebenen Lösungsfähigkeit zu gehen, da man sonst nicht klare Lösungen erzielt. **(H. Antony, Seifens.-Ztg. 1906, 785.)**

Als Denaturierungsmittel für Alkohol (siehe auch **Bd. IV [657]**) in der kosmetischen Industrie eignet sich nach einer Notiz in **Chem.-Ztg. Rep. 1922, 291** Phthalsäurediäthylester, den man in der Menge von 2,5%, auf das Spiritusgewicht bezogen, zusetzt. Bei Gegenwart von Alkali ist der Ester jedoch nicht verwendbar.

Als Ersatz für Äthylalkohol kann in Riechmitteln, sobald sie nicht mit den Schleimhäuten in Berührung kommen, ohne Bedenken Propylalkohol verwendet werden, der jedoch, was Giftwirkung betrifft, den gewöhnlichen Sprit um das Doppelte übertrifft, so daß er für innerlich zu nehmende Heilmittel nicht verwendet werden darf. — Vgl. **[561]**.

In **Seifens.-Ztg. 1921, 402** warnt **Straszewski** vor der Anwendung des Isopropylalkohols auch in kosmetischen Präparaten, da er Hautreizungen hervorruft und auch in Dampfform eingeatmet schädlich wirkt.

Über alkoholschwache und alkoholfreie Parfümerien (Jasmin-, Rosenblüten-, Veilchenblütenwasser usw.) und ihre Herstellung, ebenso über die Möglichkeit, den Spiritusverbrauch bei der Fabrikation von Parfüms dadurch einzuschränken, daß man die ätherischen Öle von den Terpenen und Sesquiterpenen befreit, die in den niedriggrädigen Mischungen mit Alkohol die Trübungen bewirken, siehe **H. Mann, S. 115 ff.**

In **Seifenfabrikant 32, 1079** ist darauf hingewiesen, daß nur destilliertes Wasser zur Streckung zahlreicher, aus Alkohol und ätherischen Ölen bestehender Taschentuchparfüms dienen kann, da die Trübungen, die der Wasserzusatz sonst verursacht, in der Hauptsache durch die Mineralsalze des Leitungswassers hervorgerufen werden, während besonders in Mischungen, die terpenfreie Öle enthalten, das im verdünnten Alkohol enthaltene destillierte Wasser keine Spur einer Trübung verursacht.

Vorschriften zur Herstellung von Wasserparfüms und deren Färbung aus den sog. „hundertfachen Helfenberger aromatischen Wässern" und aus Fruchtäthern bekannter Riechstoffirmen von **G. Blunk** finden sich in **D. Parfüm.-Ztg. 4, 164.**

Zur Herstellung alkoholschwacher Riechstoffkompositionen, die also nur 10—40% Alkohol enthalten, löst man die terpenfreien Essenzen in Sprit, gießt die Lösung in heißes Wasser, läßt einmal aufkochen, bewirkt die Abkühlung bei geschlossenem Behälter und filtriert gewöhnlich nach mehrwöchigem Stehen. Auf kaltem Wege arbeitet man in der Weise, daß man die Öle im Alkohol löst, etwas Magnesiumcarbonat zufügt, die Mischung einige Wochen sich selbst überläßt und dann über Magnesia filtriert. Diese alkoholschwachen sowie die alkoholfreien Parfümerien, die entweder nur Wasser enthalten (Rosenwasser) oder konzentrierte Blumendüfte mit einem geruchfreien Körper als Lösungsmittel darstellen, dürfen zur Erhaltung der Klarheit keine Harze enthalten und müssen mit einem Fixierungsmittel (Moschus, Kunstmoschus, Ambrettol) versetzt sein. **(B. Zienle, Seifens.-Ztg. 44, 4, 38 u. 57.)**

Die einfachen alkoholfreien Parfüms sind durch Destillation über Blütenblättern gewonnene Wässer oder durch Inkorporieren von ätherischen Ölen oder synthetischen Riechstoffen hergestellte Produkte. Aus Vegetabilien stellt man die alkoholfreien Parfüms her, indem man Blätter und Wurzeln zerkleinert und sie in gut verschlossenen Gefäßen mit Wasser kocht. Als Fixierungsmittel dürfen bei der Zusammensetzung dieser Parfüms keine Harze gebraucht werden, sondern man kocht 1 Tl. pulverisierten Abelmoschussamen mit 10 Tl. Wasser aus, läßt die Mischung stehen, filtriert nach einigen Tagen und setzt diesen Extrakt als Fixativ zu. Einige Ansätze für alkoholschwache Parfüms sind: Rose: 5 g Heiko-Rose, 1 g künstliches Neroliöl, 1 g künstlicher Moschus, $^1/_2$ g Benzylacetat, $^1/_2$ g Hyacinthin, 1 g Bergamotteöl, 400 g Sprit, 3600 g Wasser. Kleeblüte: 2 g Heiko-Jasmin, $^1/_2$ g künstliches Neroliöl, 1 g künstlicher Moschus, $^1/_2$ g Cumarin, 3 g Tréfolia, $^1/_2$ g Vanillin, $^1/_2$ g Nelkenblütenöl, 3 g künstliches Ylang-Ylangöl, 400 g Spiritus, 3600 g Wasser. Bei Herstellung der konzentrierten alkoholfreien Blütendüfte dient als Verdünnungsmittel ein synthetischer Körper von schwachem Geruch, wie Adinol, Eufixin, Fermin usw. Als Grundlage für die Blütendüfte werden die von verschiedenen Riechstoffabriken angefertigten Blütenöle verwendet, als Fixierungsmittel benützt man Moschus-Ambrettol. Einige Ansätze für konzentrierte Blütendüfte sind: Maiglöckchen: 200 g Maiglöckchenblütenöl, 60 g Terpineol, 6 g Essence liq. Rose, 8 g Moschus-Ambrettollösung, 200 g Benzylbenzoat. Heliotrop: 5 g Heiko-Cosmo-Jasmin, 100 g Heiko-Cosmo-Heliotrop, 15 g Ambrettollösung, 5 g Rose alpine, 3 g Bourbonal, 150 g Adinol. Veilchen: 100 g Veilchenblütenöl, 150 g Fermin, 5 g Nyo-Cassie, 3 g Rose alpine, 5 g Heiko-Cosmo-Orangenblüte, 1 g Ylang-Ylangöl I, 50 g Heiko-Cosmo-Cyclamen, 15 g Ambrettollösung. **(B. Zienle, Seifens.-Ztg. 1917, 4, 38, 57.)**

Den alkoholfreien Wohlgeruchpräparaten entsprechen die Fermenturen der Heilkunde, die ebenso wie die alkoholischen Tinkturen, jedoch mit Wasser als Lösungsmittel, erzeugt werden. Zur Herstellung alkoholfreier Baldriantropfen extrahiert man z. B. 2 kg zerkleinerte Droge

während dreier Tage mit einer heiß bereiteten kalten Lösung von 10 g Benzoesäure (oder 20 g Natriumbenzoat und 5 g verdünnter Salzsäure) in 10 kg Wasser, koliert, maceriert den Rückstand 3 Tage mit 10 kg reinem, kochendem Wasser, gießt ab, dampft diese Flüssigkeit soweit ein, daß sie dem ersten Filtrat zugesetzt mit ihm 10 kg ergibt, setzt eine Lösung von 1 g ätherischem Baldrianöl in einigen Kubikzentimetern Sprit zu, läßt absetzen und filtriert. **(Fr. G. Sauer, Pharm. Ztg. 64, 397.)**

495. Räucher- und Zerstäuberpräparate.

Über Räucherkerzchen-, Räucherpapier- und Räucherpulverdarstellung findet sich eine Mitteilung mit Angaben von Vorschriften in **Polyt. Zentrh. 1857, 75.**

Die Verwendung der Räucherpulver und Räucherkerzen beruht auf einem Destillations- oder Sublimationsvorgang, dem Körper ausgesetzt werden, die in Dampfform wohlriechend sind oder die bei der Erhitzung sich unter Bildung wohlriechender Stoffe zersetzen. Diese Stoffe sind meistens pflanzlicher, selten tierischer Abstammung (Moschus), und zwar vor allem Harze oder Balsame, die man in verschiedenen Gemengen für sich oder in geeigneter Papierpackung auf heißen Platten erhitzt. Die Räucherkerzen sind aus Sandelholz- oder Kohlenpulver mittels Tragantschleimes geformte kleine Kegel, die einen Zusatz von Harzen oder Balsamen der genannten Art enthalten und zur leichteren Verbrennung mit Salpeter oder ähnlichen Stoffen imprägniert sind. **(Techn. Rundsch. 1908, 587.)**

Räucherwässern wird das Olibanum in Ölform zugesetzt, Räucherpulvern dagegen das gepulverte Harz. **(A. Antony, Seifens.-Ztg. 1911, 924.)**

Gemahlener Kaffee diente früher auch, auf glühenden Kohlen verbrannt, als Räucherungsmittel und ferner zur Konservierung von Wildbret, das man mit dem Kaffeepulver bestreute. **(D. ill. Gewerbeztg. 1873, Nr. 52.)**

Zur Herstellung von Räucherbriketts preßt man geeignete vegetabilische Stoffe unter Zusatz von bei der Verbrennung Sauerstoff abgebenden Bindemitteln in Formen. Besser noch verarbeitet man die Stoffe zur Vermeidung der Entstehung brenzlicher Gerüche und der Kohlenoxyd- und -dioxydbildung in frischem Zustande und brikettiert ohne besonderes Bindemittel nur durch Pressen der Pflanzenstoffe, deren Bestandteile genügend Bindekraft besitzen. **(D. R. P. 215 141.)** Nach dem Zusatzpatent läßt man die porösen Briketts von unten nach oben verglimmen, während gleichzeitig von oben her die zu verdampfenden Stoffe (Eucalyptusöl) tropfenweise zugegeben werden. Nach einer weiteren Abänderung tränkt man die Briketts mit einer Lösung von 70 Tl. Oxalsäure und 7 Tl. Glycerin in 90 Tl. Wasser und bewirkt so die Bildung von Ameisensäure während des Verbrennens. Man erhält so denselben Effekt wie beim Verbrennen von aus Kiefernadeln hergestellten Räucherbriketts, deren Rauch ebenfalls Ameisensäure (0,3—0,4%) enthält. **(D. R. P. 227 043 und 228 263.)**

Zur Herstellung von Räucherbändern tränkt man flache Lampendochte nach **Pharm. Post 1912, 545** zuerst mit einer Salpeterlösung und dann z. B. mit einer Lösung von je 50 g Benzoeharz und Veilchenwurzeltinktur, je 10 g Myrrhe und Tolubalsam, 2 g Moschus und 0,1 g Rosenöl in 1 l Alkohol.

Unter dem Namen „Ozonäther" kam ein Luftreinigungsmittel in den Handel, das aus in Äther gelöstem Wasserstoffsuperoxyd bestand. Man erhält das Präparat, wenn man Bariumsuperoxydhydrat in einem Glaskölbchen mit Äther überschüttet, nach und nach in kleinen Portionen reine, sehr verdünnte Salzsäure zusetzt, von Zeit zu Zeit den Inhalt des Glaskölbchens abkühlt und durcheinanderschüttelt, und schließlich durch ruhiges Hinstellen den Äther auf der gebildeten konzentrierten Lösung von Chlorbarium sich absondern läßt. Durch behutsames Dekantieren oder mittels einer Pipette läßt sich der auf diese Weise bereitete wasserstoffsuperoxydhaltige Äther von der Chlorbariumlösung mit Leichtigkeit trennen. Das Präparat ist haltbar, denn nach Australien versandt erlitt es keine Veränderung. **(Polyt. Notizbl. 1869, Nr. 20.)**

Zur Erhöhung der Geruchsstärke wohlriechender Flüssigkeiten setzt man ihnen Stoffe zu, die wie gewisse Ätherarten unter 30° sieden, bzw. leitet bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Körper, wie z. B. Methan, bis zur Sättigung in die wohlriechende Flüssigkeit und erzeugt in beiden Fällen mit Riechstoff beladene Gase oder Dämpfe, die, ohne den Riechstoff in tropfbar-flüssiger Form abzuscheiden, doch die augenblickliche und ergiebige Verbreitung des Parfüms z. B. im geschlossenen Raum bewirken. **(D. R. P. 82 297.)**

Ein Räucherspiritus wird nach **Eichhoff,** Kosmetik für Ärzte, Leipzig und Wien 1902, S. 79, hergestellt aus je 60 Tl. Lavendel- und Rosmarinöl, je 3 Tl. Nelken- und Zimtöl, 5 Tl. Bergamotteöl, 50 Tl. Benzoetinktur und 2 Tl. Essigsäure. Vgl. auch **[575]** (Desinfektion durch Räuchern).

Über Gewinnung von Riechstoffen für Spritzbehälter mit dem leicht verdampfenden Chloräthyl als Duftträger siehe **H. Mann, Seifens.-Ztg. 1912, 1337.** Der Verfasser teilt eine größere Zahl von Vorschriften zur Herstellung solcher Mischungen mit, die meistens aus etwa 1000 g Chloräthyl und 8 g Riechstoffgemenge bestehen.

Nach einer in **Techn. Rundsch. 1911, 709** angegebenen Vorschrift stellt man eine billige Zerstäuberflüssigkeit von hoher Desinfektionskraft und angenehmem Geruch her durch Lösen von 4 g Formaldehyd und 1 g sibirischem Fichtennadelöl in 90 g 96proz. Alkohol

und 900 g Wasser. Ersetzt man das Fichtennadelöl durch Terpentinöl, das fliederartigen Duft erzeugt, so genügt die Hälfte der angegebenen Alkoholmenge.

Zur Erzeugung natürlicher Waldluft setzt man Latschen (Kiefernzweige) unter gleichzeitiger Überleitung eines Luftstromes dem Lichte elektrischer Glühlampen aus. **(D. R. P. 139 786.)** Nach dem Zusatzpatent schaltet man in den Gang der Strahlen der Lichtquelle zur Absorption der Wärmestrahlen eine blaue Schicht ein (Methylenblaulösung), bringt so nur die chemisch wirksamen Strahlen zur Einwirkung auf die Latschen und verhindert die Bildung eines dem sich entwickelnden Waldluft beimengenden brenzlichen Geruches. **(D. R. P. 148 463.)**

Coniferengeist erhält man nach **Seifens.-Ztg. 1911, 1120** aus 1400 g Sprit, 430 g sibirischem Fichtennadelöl und 700 g Wasser.

Nach **Sifens.-Ztg. 1911, 1098** wird ein dem Perolin ähnliches Präparat wie folgt erhalten: 100 Tl. Olein werden mit 60 Tl. Kalilauge von 36° Bé unter Zusatz von 50 Tl. Alkohol auf dem Wasserbade verseift. Mit dieser Seife vermischt man eine Mischung von je 2,5 g Neroliöl und Terpineol, je 5 g Citronen-, Lavendel-, Rosmarinöl und Moschustinktur, je 25 g Wacholderbeer-, Edeltannen- und Citronenöl, schließlich versetzt man mit 2—5% des Gesamtgewichtes an Formalin.

Um Riechstoffträger sichtbar und wirksamer zu machen, vermischt man die Riechstoffe oder Essenzen nach **F. P. 445 579** mit einer geruchlosen Flüssigkeit von größerer Konsistenz (z. B. Glycerin) und erhält so beim Verstäuben eine weit vordringende, mit der Luft besser mischbare Riechstoffwolke, die wenig Stoff verbraucht und die Kleider nicht fleckig macht.

496. Feste Riechstoffgemische (Sachets). Riechsalz. Toiletteessig.

Zur Herstellung von sog. Rosenperlen werden frische Rosenblätter (Centifolien) in einem eisernen Mörser mit eisernem Pistill zu einem Brei zerstoßen, aus dem man nach Zusatz von etwas Veilchenwurzelpulver und einigen Tropfen wohlriechender ätherischer Öle Pillen formt, die getrocknet und auf Seidenfäden aufgezogen, früher als Halsschmuck getragen wurden. Diese Perlen haben eine schwarzbraune Farbe (vom Gerbstoffgehalt der Rosenblätter und dem Eisen des Mörsers durch Tintenbildung herrührend) und behalten ihren angenehmen und zarten Wohlgeruch jahrelang. Eine weitere Vorschrift findet sich in **Dingl. Journ. 123, 475.**

Riechstifte sind nach **Seifens.-Ztg. 1911, 226** entweder parfümierte Ceresin- oder Wachsstifte, z. B. ein verschmolzenes und in Formen gegossenes Gemenge von 1000 Tl. Ceresin, 60 Tl. Terpineol, 100 Tl. Heliotropin, 20 Tl. Vanillin, 20 Tl. künstlichem Moschus und 5 Tl. Canangaöl oder direkt Riechstoffe in krystallinischer Form. Heliotropin, künstlicher Moschus, Vanillin, Cumarin, Nerolin oder die völlig neutrale, fast geruchlose Zimtsäure werden allein oder im wechselseitigen Gemenge verschmolzen (z. B. 15 Tl. Zimtsäure, 9 Tl. künstlicher Moschus und 1 Tl. Heliotropin), evtl. mit den nötigen Zusätzen versehen und in Formen gegossen. Oder man gießt zur Herstellung wohlriechender Kugeln oder Stifte ein verschmolzenes Gemenge von 1 kg reinstem Talg, 0,25 kg weißem Wachs und 0,25 kg Campher mit 30 g Lavendel- oder Rosmarinöl oder allein nur mit 10 g Bittermandelöl und 2 g Nelkenöl in Formen.

Zur Herstellung von Riechstofftabletten mischt man ein Gemenge von je 50 Tl. Milchzucker und Staubglasurzucker und 7 Tl. eines Riechstoffixierungsmittels mit 15 Tl. der Riechstoffessenz und tablettiert den verkneteten Talg nach einigen Tagen der Ruhe. **(Schweiz. P. 71 748.)**

Über die Herstellung von Trockenriechstoffen aus Infusorienerde, Holzmehl, getrockneten Blüten usw., die man mit den Riechmitteln verreibt, siehe **Seifens.-Ztg. 1921, 42.**

Zur Herstellung fester Riechstoffe löst man nach **F. P. 438 939** etwas reine Seife in kochendem Alkohol und verrührt diese Lösung vor dem Erstarren mit den betreffenden Riechstoffen oder ätherischen Ölen.

Über extra starke Riechpulver berichtet **H. Mann** in **Seifens.-Ztg. 1912, 1140** und bringt eine Anzahl von Vorschriften zur Herstellung solcher, in kleinen Gazebeuteln in den Handel kommenden Riechpräparate. Auf die etwa 21 Vorschriften, die als Grundlage meistens Sandelholz- oder Iriswurzelpulver, auch Cedernholz-, Vetiverwurzel-, Orangenschalenpulver usw. enthalten, kann hier nur verwiesen werden.

Sweet Pea-Sachetpuder: 3000 g Irispulver, 3000 g Orangenschalenpulver, 100 g Benzoe pulv., 50 g Moschusreste, 1000 g Rosenknospenpulver, 10 g künstliches Rosenöl, 200 g Terpineol, 40 g Hyacinthin, 140 g Heliotropin, 30 g Vanillin, 5 g Bittermandelöl, 10 g Ylang-Ylangöl. **(Seifens.-Ztg. 1905, 19.)**

Olibanumöl wird zur Herstellung von Sachets z. B. mit Iriswurzelpulver zusammengerieben. **(A. Antony, Seifens.-Ztg. 1911, 924.)**

Zur Herstellung des sog. englischen Riechsalzes behandelt man nußgroße Stücke von Ammoniumcarbonat in geschlossenem Gefäß mehrere Wochen, bis zur Bildung eines trockenen basischeren Salzes, mit Ammoniak und parfümiert das Produkt beliebig, z. B. mit Lavendelöl und Moschusextrakt, von jedem 4 Teile, 2 Tl Bergamotteöl, 1 Tl Nelkenöl, 10 Tropfen Rosenöl, 5 Tropfen Zimtöl und $^1/_2$ Tropfen stärkstem Salmiakgeist **(Polyt. Zentr.-Bl. 1868, 1664.)** Oder man übergießt Ammoniumcarbonatstücke, die eine weithalsige Flasche von etwa 200 ccm ausfüllen, mit einer Essenz, die in 85 g Alkohol, 10 g Lavendelöl und 5 g alkoholische Ammoniakflüssigkeit enthält.

Andere Tränkflüssigkeiten für Riechschwämme oder Salzgemische bestehen z. B. aus: $^1/_2$ l Salmiakgeist, 4 g Rosmarinöl, 4 g englisch Lavendelöl, 2 g Bergamotteöl und 2 g Nelkenöl. Oder: 16 g englisches Lavendelöl, 8 g Moschusextrakt, 8 g Bergamotteöl, 4 g Nelkenöl, 10 Tropfen Rosenöl, 5 Tropfen Zimtöl, $^3/_4$ l stärkster Salmiakgeist.

Eau de Luce: 30 g Benzoetinktur oder Perubalsamtinktur, 10 Tropfen Lavendelöl, 30 g Ambraessenz, 60 g Salmiakgeist. Oder: 2 g rektifiziertes Bernsteinöl, 1 g weiße Seife, 1 g Mekkabalsam, 96 g 90proz. Weingeist. Man läßt die Mischungen 8 Tage unter öfterem Schütteln aufeinander einwirken, filtriert und mischt je 1 Tl. davon mit 16 Tl. Salmiakgeist.

Aromatisch riechende Essigpräparate erhält man z. B. nach folgenden Vorschriften:

Aromatischer Essig: 30 g Campher zerkleinern, in 250 g Eisessig lösen, 8 g englisches Lavendelöl, 4 g englisches Rosmarinöl, 4 g Nelkenöl hinzufügen, einige Tage unter öfterem Umrühren stehen lassen, filtrieren, abfüllen.

Gewürzessig: Je 15 g getrocknete Blätter von Rosmarin, Raute, Wermut, Salbei, Minze und Lavendelblüten, ferner je $7^1/_2$ g zerstoßene Muscatnuß, Gewürznelken, Angelicawurzel und Campher 1 Tag lang in 120 g rektifizierten Weingeist aufweichen, 500 g konzentrierte Essigsäure zusetzen, 8—14 Tage unter öfterem Umrühren stehen lassen, abpressen und filtrieren.

Gesundheitsessig: $^1/_2$ l Branntwein, 4 g Nelkenöl, 4 g Lavendelöl, 2 g Majoranöl, 25 g Benzoeharz einige Stunden miteinander gelinde erwärmen, mit 1 l starkem Essig versetzen, abseihen, filtrieren und auf Flaschen füllen.

Toilettenessig: a) Mit Veilchengeruch: $^1/_4$ l Akazienextrakt, $^1/_8$ l Veilchenwurzelextrakt, $^1/_8$ l Esprit de roses triple, 1 l Weinessig von weißem Wein. b) Mit Rosengeruch: 120 g getrocknete Rosenblätter, $^1/_4$ l Esprit de roses triple, 1 l Weinessig von weißem Wein. Man maceriert 14 Tage in einem geschlossenen Gefäße, filtriert und füllt ab.

Schönheitsessig: 1 l Weingeist, 80 g Benzoeharz, 30 g aromatischer Essig, 30 g Perubalsam, 4 g Neroliöl, 2 g Muscatnußöl.

Vinaigre des quatre-voleurs: Je 20 g frische Zweige von gemeinem und römischem Wermut, Rosmarin, Salbei, Minze und Raute, 30 g Lavendelblüten, je 4 g Knoblauch, Kalmuswurzel, Zimt, Nelken und Muscatnuß werden in einem gut verschlossenen Gefäß etwa 14 Tage bei niedriger Temperatur mit 2 l starkem Essig digeriert, abgepreßt, filtriert und 15 g Campher, gelöst in 30 g Weingeist, zugegeben.

Ein mit Rathaniatinktur rötlich gefärbter Toilettenessig aus 3 l Essigsäure von 6°, 10 l Alkohol, 80°, 200 g Tolutinktur, 200 g Benzoetinktur, 40 g Citronenöl, 40 g Öl von Portugal, 40 g Bergamotteöl, 40 g Cedernöl, 20 g Limonöl, 10 g Neroliöl, 10 g Kleinorangenöl, 5 g feines Lavendelöl, 4 g feines Rosmarinöl und 0,06 g Moschus war früher ein sehr gesuchter kosmetischer Artikel. **(Dingl. Journ. 177, 498.)**

Zur Herstellung von Toilettenessig werden 30 g Petitgrainöl, 5 g Neroliöl, 3 g Rosmarinöl, 1 g Lavendelöl, 2 g Citronenöl, 2 g Citronellöl (terpenfreie Öle), 110 g 96proz. Essigsäure und 150 g Sprit gemischt. 100 g der nach Belieben rot oder gelb zu färbenden Mischung werden mit 5000 g destilliertem Wasser verdünnt. **(Büttner, Seifens.-Ztg. 1918, 217.)**

S. a. die Desinfektionszwecken dienenden Räucherpräparate in [575].

Kosmetik (Hausheilmittel).

Hautpflege.

497. Literatur und Allgemeines über Schönheitspflege. Rohstoffe.

Deutschl. Kosmetische Waren (Puder, Schminken, Zahnpulver usw.) $^1/_2$·1914 E.: 678; A.: 3914 dz. — S. a. [483].

Saudek, I., Kosmetik. Leipzig und Berlin 1915. — Saalfeld, F., Kosmetik. Berlin 1922. — Paschkis, Kosmetik für Ärzte. Wien 1893. — Klencke, Diätetische Kosmetik. Leipzig 1888. — Joseph, M., Handbuch der Kosmetik. — Eichhoff, P. J, Kosmetik. Leipzig und Wien 1902 (die Zitate in vorliegendem Abschnitt beziehen sich nicht auf die Neuauflage 1913). — Koller, Th., Die Technik der Kosmetik. Wien und Leipzig 1901. — Winter, F., Die Technik der Kosmetik und die Herstellung kosmetischer Mittel. Wien und Leipzig 1921. — Truttwin, H., Handbuch der kosmetischen Chemie. Leipzig 1921. — Hervorzuheben sind auch die zahlreiche erprobte Vorschriften enthaltenden bekannten Werke von Hager, Pharmazeutische Praxis, Berlin 1908; König; K. Dieterich, Neues Pharm. Manual von E. Dieterich, Berlin 1913 u. a. — Ferner die Werke über ätherische Öle und Riechstoffe, die zum Teil zahlreiche Rezepte zur Herstellung kosmetischer Präparate bringen: Mann, H., Die moderne Parfümerie. Augsburg 1912. — Hirzel, Toilettenchemie (siehe auch die Einleitungskapitel über Riechstoffe, Fette, Öle usw.) — Askinson, G. W., Die Parfümeriefabrikation. Wien und Leipzig 1912. — Cohn, G., Die Riechstoffe. Braunschweig 1904. — Simon, O., Laboratoriumsbuch für die Industrie der

Riechstoffe. Halle a. S. 1908. — Rochussen, F., Ätherische Öle und Riechstoffe. Leipzig (Göschen) 1909. — Leimbach, R., Die ätherischen Öle. — Schließlich sei auch auf die zahlreichen sog. Rezeptbücher, z. B. von J. Bersch (Wien 1908); Herrburger (Leipzig 1888), C. J. Glahn (Leipzig), Koller (Spezialitäten, Wien 1905), Beyse (Wien 1907), C. F. Capaun-Karlowas (Wien 1904), A. Vomáčka (Wien 1904) und auf die „Großen Schatzkammern", „Hausspezialitätenbücher" usw. verwiesen, in denen sich recht viele alte und neuere Vorschriften in zwangloser Folge aneinanderreihen.

Über kosmetische Präparate siehe die Abhandlung von **E. Saalfeld, Apoth.-Ztg. 1913, 983.**

Die Arbeit von **René Vallier:** Der gegenwärtige Stand der kosmetischen Kunst, **Rev. chim. pur et appl. 16, 33, 63, 106, 246—257,** bringt eine große Auswahl von Rezepten über Gelees, Lippenpomaden, Haaröle, Brillantinen, Enthaarungsmittel usw.

Eine geschichtliche Abhandlung über Kosmetik im Altertum bringt **H. Schelenz** in **Seifenfabr. 40, 341 ff.**

Vorschriften zur Herstellung von in Waschwässern, Pomaden und Essenzen nach altfranzösischen Rezepten zitiert **Badermann** in **D. Parfüm.-Ztg. 6, 126** u. **173.**

Die Kosmetik hat die Aufgabe, die Schönheit des menschlichen Körpers zu erhalten, zu verbessern und ihre Mängel zu verdecken. Auf keinem Gebiete der chemischen Technologie hat die Herstellung schwindelhafter Erzeugnisse einen derartigen Umfang angenommen wie auf diesem und selten ist zugleich mit chemischen Erzeugnissen so viel Schaden angerichtet worden wie mit den Präparaten zur Erhaltung der Schönheit. Die Ursache liegt in erster Linie am Publikum selbst, dessen Glaube an die Unfehlbarkeit der Chemie besonders dann stark ist, wenn es sich um Gesundheit und Schönheit des Körpers handelt. Im folgenden findet sich nach der Patentliteratur und nach den hauptsächlichsten Werken dieses Gebietes eine Zusammenstellung derjenigen Präparate zur Pflege der Haut, des Mundes usw., die unschädlich sind und ohne ärztliche Vorschrift angewendet werden können. Geheimmittel irgendwelcher Art wurden ebensowenig aufgenommen wie Präparate, die Blei- oder Quecksilbersalze in schädlicher Form enthalten oder wie Substanzen, deren Gebrauch durch den Arzt überwacht werden muß.

Das erste Prinzip der Schönheits-, insbesondere der Hautpflege, ist Reinlichkeit, das vornehmste Mittel zur Durchführung einer rationellen Hautpflege die Seife, die um so milder sein muß, je dünner und fettärmer die Hornhautschicht ist und die um so reicher an chemisch wirksamen Stoffen sein kann, je fettreicher und derber die Oberhaut ist. Die spezielle Hautpflege hat die Aufgabe, spröder Haut Fett zuzuführen, übermäßige Fettbildung einzuschränken (fetthaltige und fettfreie Hautcreme), Hautfehler (Sommersprossen, Mittesser, aber auch Warzen, Male usw.) zu entfernen, zu bleichen oder zu überdecken (Boraxwaschwässer bzw. Puder) und für besondere Zwecke in den Schminken- und Puderpräparaten Mittel anzuwenden, die eine besondere Teintfarbe vortäuschen sollen. In den Präparaten, die als Frostmittel, zur Einschränkung starker Schweißbildung, als Heilmittel gegen Verbrennungen dienen, berühren sich Kosmetik und Medizin; Präparate dieser Art, die stark wirksame Stoffe enthalten, werden demnach hier nur in wenigen allgemeinen Beispielen aufgeführt.

Die kosmetischen Präparate, ebenso wie die Heilmittel für den Hausgebrauch, sind Lösungen, Suspensionen oder Emulsionen natürlicher oder künstlicher chemischer Produkte in bzw. mit Wasser, Alkohol, Ölen, Fetten, Wachs u. dgl., die man als die Träger des betreffenden Mittels bezeichnen kann, das die gewünschten Eigenschaften, verschönernder oder heilender Art hat oder haben soll.

Zu den Trägern der wirksamen Stoffe sind aber auch die pulverförmigen Stoffe von Art der verschiedenen Stärken (besonders Reisstärke) zu zählen, saugende und adsorbierende Körper, wie vor allem die Kieselsäure, die 140—250% Öl, z. B. Citronenöl, zu binden vermag Nach **D. R. P. 323 908** mischt man z. B. zur Überführung von Ölen, Harzen, Wachsarten, Balsamen und Extrakten in Pulverform Kieselsäure in gallertartigem Zustande mit jenen Stoffen und trocknet die Mischung bei mäßiger Temperatur.

Zur Herstellung von Trockenpräparaten aus tierischen und pflanzlichen Säften für kosmetische Heil-, Nahrungs- und Nährzwecke mischt man diese Säfte nach **D. R. P. 154 732** mit vom Krystallwasser befreiten Salzen in einem Verhältnis, daß der Wassergehalt des betreffenden Saftes annähernd der Wassermenge entspricht, die das Salz als Krystallwasser aufzunehmen vermag. Man erhält so Trockenpräparate, die man durch kaltes Lagern über wasserentziehenden Substanzen wieder vom Krystallwasser befreit, um sie dann mit neuen Mengen organischer Flüssigkeiten zu vermischen. — Vgl. **Bd. IV [604].**

Ein wichtiger Rohstoff der kosmetischen Industrien ist auch das Glycerin mit seinen Ersatzprodukten **[852].**

Das neuerdings in der Hautpflege, als Zusatz zu Haarwässern, Zahnpasten, Schüttelmixturen und Massiermitteln, seiner Reizlosigkeit wegen viel verwendete Glycinal, das Eiweiß nicht fällt, Gelatine in bestimmten Verhältnissen löst und ohne Zersetzung im Dampfapparat sterilisiert werden kann, enthält nach **A. Abelmann (D. Parfüm.-Ztg. 1919, 3)** als Grundsubstanzen ein Gemisch von komplex gebundenem Dipyridinbetainnatriumchlorid mit Dipyridinbetaincalciumchlorid. Vorschriften zur Herstellung einer Reihe von technischen und kosmetischen Präparaten mit Glycinal als Grundlage finden sich in **Drogenhändler 19, 384.**

Die in der Kosmetik verwendeten Säuren und Alkalien dienen entweder als Ätzmittel oder zur Desinfektion oder als Neutralisierungs- und Toilettenmittel, während die metallischen Stoffe, ebenso wie die Metalloide (Schwefel und Jod), in ihrer Verwendbarkeit schon das Gebiet der medizinischen Kosmetik streifen und daher, mit wenigen Ausnahmen, hier nicht in Betracht kommen.

Über die Verwendung des Harnstoffes in der Parfümerie, zur Herstellung von Zahnpulvern für American Drinks, Eisbonbons u. dgl. siehe die Angaben von **B. Carlsen** in einem Vortrag über Kalkstickstoff als Rohstoff der chemischen Industrie über den in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, III, 724** referiert ist.

In Kosmetik für Ärzte von **Eichhoff,** Leipzig und Wien 1902, S. 55, stellt der Verfasser eine große Zahl der ätherischen Öle, Harze und Balsame zusammen, die den Geruch der verschiedenen kosmetischen Präparate verbessern und zur Herstellung von Waschwässern, Riechessigen, Riechsalzen, Räucherkerzen usf. dienen sollen. In einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 442** wird speziell auf die großen Gefahren hingewiesen, die die Verwendung von Mirbanöl (Nitrobenzol) zur Parfümierung kosmetischer Präparate nach sich ziehen kann, da dieses Produkt, was seine Giftigkeit betrifft, stark unterschätzt wird. Man hat übrigens im Citronellaöl einen ungiftigen, ebenso ausgiebigen und nicht viel teuereren Ersatz.

Zum Färben von Ölen und Fetten, speziell für kosmetische Zwecke, bedient man sich der Teerfarbstoffe, die für ölige Stoffe überhaupt verwendet werden **[373]**, **[412]**. Von natürlichen Farbstoffen wird außer Caramel, Safran u. dgl. häufig der Farbstoff aus Birkenrinde benützt, den man nach **D. R. P. 106 724** aus der Rinde möglichst junger Bäume durch Extraktion mit natriumbicarbonathaltigem Wasser gewinnt. Nach dem Abkochen wird filtriert und das Filtrat wird mit soviel Salzsäure versetzt, bis die klare Flüssigkeit einen rotbraunen Niederschlag abscheidet, den man sammelt, wäscht und bei gelinder Wärme trocknet. Das rotbraune Pulver gibt hell- bis dunkelrotbraune alkoholische Farbstofflösungen.

Die gewonnenen, häufig recht einfach zusammengesetzten Präparate werden vor der entsprechenden Verpackung, deren Aussehen von großer Wichtigkeit für die Beurteilung des Produktes von Seite des Publikums ist, parfümiert und gefärbt, wobei eingewurzelten Gewohnheiten insofern Rechnung getragen werden muß, als man z. B. ein Mundwasser nicht giftgrün und ein Haarwasser nicht rot färben soll.

498. Badewasserzusätze (Moorbäder), Badesalz; Fußbäder.

Die Wirkung der früher viel angewendeten sog. medizinischen Bäder, bei deren Benützung der Haut gelöste Stoffe, Salze u. dgl. zugeführt werden sollten, wurde sehr stark überschätzt, da die Haut für solche Salze nur in geringem Maße durchlässig ist. Weit aufnahmefähiger ist sie jedoch für gasförmige Körper und es existiert eine ganze Anzahl zum Teil patentierter Verfahren zur Herstellung von Kohlensäure-, Sauerstoff- oder Schwefelbädern; bei letzteren ist der frei werdende Schwefelwasserstoff das wirksame Prinzip.

Über Wasch- und Badewasserzusätze siehe **Chem.-techn. Ind. 1916, Nr. 4, 1, Nr. 5, 9** u. **Nr. 5, 6.**

Zur Herstellung sterilen Wassers von rosenroter Färbung für Bäder, Waschungen, Umschläge oder andere hygienische Zwecke leitet man das genügend kohlensäurehaltige, sonst schwach angesäuerte Wasser durch eine Schicht von Bariummanganat. **(D. R. P. 170 341.)**

Zur Erhöhung der Benetzungsfähigkeit des Badewassers setzt man ihm pro Liter 1 g Schweinsgalle zu. **(D. R. P. 311 221.)**

Um Wasch- und Badewasser weich zu machen und die gelösten Calcium- und Magnesiumsalze zu entfernen setzt man dem Wasser nach **D. R. P. 266 512** ein entsprechend gefärbtes und parfümiertes, zweckmäßig in Tablettenform gebrachtes Gemenge von 70 Tl. Natriumphosphat, 20 Tl. Borax und 10 Tl. Natriumbicarbonat zu. Nach **Zusatz D. R. P. 267 853** kann man außer oder statt der im Hauptpatent genannten Stoffe zur Enthärtung des Wasch- und Badewassers auch Carbonate oder Phosphate der alkalischen Erden zusetzen, die die Abscheidung der gebildeten Calcium- und Magnesiumphosphate und damit die Klärung des Wassers beschleunigen. — Vgl. **[602]**.

Zur Erhöhung der Reinigungskraft des Badewassers setzt man ihm für je 100 l 0,5—1 g Pankreatin oder eines anderen tryptischen Fermentes zu und ebenso vermag man die Reinigungskraft von Wasch- und Toilettenmitteln durch Zusatz dieses Präparates der Bauchspeicheldrüse zu erhöhen. **(D. R. P. 283 923.)**

Zur Herstellung der Moorbäder, deren Wirksamkeit auf ihrem Gehalt an schwefelsaurem Eisenoxydul beruht, verwendet man nach **Follenius, Techn. Rundsch. 1906, 363,** etwa einen mittelgroßen Waschkorb voll Moorerde für eine Wanne voll Wasser. Die Moorerde kommt in der Form zur Verwendung, wie man sie nach Entfernung der Rasendecke in der Höhe von 15 bis 30 cm aushebt und in flachen Schichten ausgebreitet an der Luft trocknen läßt.

Als Badetorf eignet sich Maschinentorf, den man unter Zusatz stark saugfähiger Stoffe wie Moos oder weicher Gräser an der Luft trocknet. Das wenig schrumpfende Material eignet sich auch als Torfstreuersatz. **(D. R. P. 316 031.)**

Zur Gewinnung von medizinisch brauchbarem Moor aus minderwertiger Moorerde impft man diese mit einer Reinzucht spezifischer Moorbakterien, die die Ursache zur Bildung von Ameisen-, Essig-, Humin- und Humussäuren sind. **(D. R. P. 173 542.)**

Bei Bereitung von Badewässern setzt man dem Bade (300 l Wasser von 36°) 100 g Zellpech zu, das die Benetzbarkeit der Haut erhöht, wodurch der Austausch der in den Körpergeweben und der im Badewasser befindlichen Stoffe erleichtert wird. (D. R. P. 297 268.)

In Seifens.-Ztg. 1912, 846 u 871 veröffentlicht H. Antony einige Vorschriften zur Herstellung aromatischer Bäder (Silvanabäder), und zwar vor allem Rezepte zur Mischung der Salze und ätherischen Öle, die dann einfach in der Menge von etwa einem Eßlöffel in dem Badewasser gelöst werden So mischt man beispielsweise 1000 g Borax mit 10 g Kiefernadelöl oder 1000 g Kochsalz, 400 g Borax und 20 g sibirisches Fichtennadelöl usw. Es finden sich Vorschriften für Flieder-, Waldduft-, Maiglöckchen-, Veilchen-, Rosen-Badeessenz u. dgl.

Eine Komposition für aromatische Bäder erhält man ferner nach A. P. 875 764 aus 120 Tl. weicher oder flüssiger Seife, 30 Tl. Zwergkieferöl, 60 Tl. Ameisenäther mit evtl. Zusatz anderer flüchtiger Öle.

Nach Seifens.-Ztg. 1911, 446 erhält man einen Fichtennadelextrakt, wenn man die jungen Sprossen der Kiefer mit 5 Tl. kochenden Wassers übergießt, 12 Stunden stehen läßt, abpreßt und bei gelinder Wärme zu einem dünnen Extrakt eindampft. Nach dem Erkalten setzt man einige Gramm Fichtennadelöl zu. Auf ein Bad rechnet man 250 g dieses Extraktes. Zur Überführung von Fichtennadelextrakt in ein leicht wasserlösliches Pulver, das zur Bereitung von Bädern dienen soll, verreibt man 500 Tl. des Extraktes mit 75—100 Tl. Natriumbisulfat und 50 Tl. Natriumcarbonat oder -perborat. (D. R. P. 334 841.)

Nach Seifens.-Ztg. 1905, 579 besteht ein Coniferennadelpräparat für Fichtennadelbäder aus 5 g Fluorescin Merck, 10 g Salmiakgeist, 25 g Latschenkiefernöl, 25 g Edeltannenöl und 935 g Spiritus (95%).

Waldduft-Badeessenz: 1500 Tl. Weinsprit, 400 Tl. Glycerin, 15 Tl. Cumarin, 50 Tl. sibirisches Fichtennadelöl, 60 Tl. Infusion Benzoe. (Seifens.-Ztg. 1912, 871.) Derartige Präparate (vgl. auch Pharm. Zentrh. 7, 116 ff.) sind z. B. als Abietin-Pinosalbäder im Handel.

In Seifens.-Ztg. 1912, 1363 werden nach einer Arbeit von E. Dieterich verschiedene Vorschriften zur Herstellung von Badesalzen mitgeteilt, und zwar verwendet man zu diesem Zwecke entweder krystallisierte oder krystallwasserfreie rohe Salze. Man mischt also z. B. zur Herstellung eines Moorsalzes: 900 g Ferrosulfat, 20 g gefälltes Calciumsulfat, 20 g Magnesium-, 40 g Natrium- und 20 g Ammoniumsulfat; zur Herstellung eines künstlichen Seebades: 800 g Kochsalz, 110 g Magnesiumchlorid, 20 g Calciumchlorid, 3 g Kaliumbromid, 2 g Kaliumjodid und 65 g Magnesiumsulfat. Kiefernadelbadesalz (Seifens.-Ztg. 1912, 846): 1000 g Borax, 10 g Kiefernadelöl. Eucalyptusbadesalz: 1500 g Borax, 15 g Eucalyptusöl globulus, 5 g Lavendelöl ff.

Gut lösliche aromatische Badetabletten erhält man aus einer Mischung von Natriumbicarbonat und Natriumbenzoat, die man beide zu gleichen Teilen fein gepulvert mit irgendeinem Riechstoff in Tablettenform preßt. Das Natriumbenzoat bewirkt nach Techn. Rundsch. 1911, 417 die bessere Fixierung des Riechmittels, so daß dieses nicht so leicht verdunsten kann.

Nach Pharm. Ztg. 1913 wurde beim Militär mit bestem Erfolg zu 1—2 mal täglichen lauwarmen Fußwaschungen eine Lösung von 5 g Formaldehyd des Handels und 25 g 70proz. Spiritus verwendet. Diese Lösung wird zur Verhütung übermäßiger Schweißabsonderung in das Waschwasser eingetragen oder auf die gewaschenen Körperteile aufgepinselt.

Eine antiseptische Lösung wird nach Thiersch, Ref. in Pharm. Zentrh. 1910, 1014 hergestellt durch Lösen von 1 g Salicylsäure und 6 g Borsäure in $^1/_2$ l destilliertem Wasser.

Nach H. Mann, S. 343, behandelt man zur Herstellung einer antiseptischen Waschflüssigkeit 160 Tl. Leinsamen während 4—5 Tagen mit einer Lösung von 8 Tl. Borsäure in 1000 Tl. Wasser, koliert, vermischt das Filtrat mit 128 Tl. Glycerin, 192 Tl. 90proz. Alkohol, 12 Tl. Carbolsäure und 16 Tl. Kölnisch Wasser, filtriert das Ganze nach 12 Stunden durch feines Leinen und füllt auf 1500 Tl. auf.

Fußbäder können ferner als Zusatz eine Lösung von 100 Tl. Tannin, 600 Tl. Weinsprit, 550 Tl. chemisch reines Glycerin, 50 Tl. Geraniumöl Flora in 5000 Tl. destilliertem Wasser erhalten. (Seifens.-Ztg. 1913, 818.)

Kosmetisches Badewasser: 1000 Tl. destilliertes Wasser, 1000 Tl. Glycerin, 200 Tl. Borax, 0,3 Tl. künstliches Neroliöl, 5 Tl. Geraniumöl de Grasse, 1000 Tl. Rosenwasser. (Seifens.-Ztg. 1912, 847.)

499. Wasch-(Schönheits-)wässer. Hautmilchpräparate.

Zur Herstellung von Waschwässern werden Kompositionen der verschiedenartigsten alkoholischen Auszüge von Riechstoffen und Balsamen verwendet. Vorschriften zu diesen Präparaten finden sich in jedem einschlägigen Werke und es hat wenig Wert, hier mehr als Beispiele solcher Rezepte zu bringen, da man dem persönlichen Geschmack nach aus 20 Tl. Benzoetinktur und 120 Tl. Rosenölspiritus wie auch aus 500 Tl. Lavendelspiritus, 5 Tl. Bergamotteöl und 1,5 Tl. Moschustinktur usw. ebenso einen Zusatz zum Waschwasser herstellen kann, wie man sich zu demselben Zweck am einfachsten des Kölnischen Wassers bedient.

Über flüssige Hautcreme und Schönheitswässer siehe die von **F. A. Marsek** in **Amer. Perfumer 15, 127** gebrachten Vorschriften. Leda-Hautwasser besteht aus einem schwach alkoholischen Pflanzenauszug mit Perubalsam, Benzoetinktur und 16,7 Tl. suspendiertem Schwefel. Das Produkt Oja ist ein parfümierter wässeriger mit 1,5% Soda zersetzter Auszug einer inulinhaltigen Droge, vermutlich **Rad. Bardanae.** Livola de composée enthält in 100 ccm Flüssigkeit 16,8 g Alkohol, 0,4 g Salicylsäure, 6,5 g Glycerin, braune Extraktivstoffe. Glycerinwaschwasser: 4 l Orangenblütenwasser, 250 g Glycerin, 15 g Borax usw.

Das im Handel befindliche Präparat Simi besteht aus einer 4proz. Lösung von Borsäure in parfümiertem Sprit. **(L. Schwedes, Apoth.-Ztg. 28, 296.)**

„Aurora"-Schönheitswasser: Geschälte, rohe Gurken werden ausgepreßt, in 400 g des gewonnenen Saftes 35 g Kochsalz und 15 g krystallisierter Borax gelöst, 100 g Alkohol (96%) zugegeben und auf je 500 g dieser Flüssigkeit 10 g Eau de Cologne beigefügt. Vor dem Gebrauche umschütteln. **(Drog.-Ztg. 1907, 185.)**

Gurkenwasser zur Verschönerung der Haut: Gleiche Teile Gurkenwasser und Sprit werden gemischt, geklärt und filtriert und 25 g hiervon mit 1 g Eigelb, 40 g Glycerin, 7 g Quillajatinktur, 28 g Mandelöl und etwas Rosenwasser vermengt. **(Südd. Apoth.-Ztg.)**

Ein Mitesserwasser besteht aus 100 g Kalicremeseife, 2000 g Rosenwasser und 10 g Borax bzw. aus 500 g Eau de Cologne, 350 g Schwefeläther und 100 g Rosenwasser. **(Seifens.-Ztg., Augsburg.)**

Vorschriften zur Herstellung von Schönheitswässern finden sich in großer Zahl in den eingangs zitierten Werken und von Zeit zu Zeit in den Fachzeitschriften. Beispiele:

Zur Herstellung der sog. Rosenmilch schmilzt man im Wasserbade 15 g Ölseife mit 60 bis 100 g Rosenwasser und fügt je 15 g Walrat und weißes Wachs hinzu. Andererseits bereitet man eine Mandelmilch durch inniges Verreiben von 250 g gebrühten und geschälten Mandeln mit 900 g Rosenwasser, gießt die Milch durch feine Gaze und läßt sie langsam in die Seifenmischung einfließen. Man läßt dann noch eine Lösung von 5 g Rosenöl in 125 ccm 85% Weingeist eintröpfeln, seiht das Ganze ab und füllt die Flüssigkeit in Flaschen, die zwecks besserer Absetzung suspendierter Bestandteile der Milch einen Bodenzapfen tragen. Nach 24 Stunden wird dann von dem Satz direkt in die Aufbewahrungs- bzw. Versandgefäße abgefüllt. Ähnliche Präparate sind:

Pistaziennußmilch: 100 g Pistaziennüsse, $1^5/_8$ l Orangenblütenwasser, $^3/_8$ l Neroliessenz, je 30 g Palmseife, grünes Öl, Wachs, Walrat.

Jungfernmilch: Zu 15 g Tolubalsamtinktur wird ganz allmählich 1 l Rosenwasser zugesetzt, wodurch man eine milchige, opalisierende Flüssigkeit erhält, die jahrelang haltbar ist.

Bittermandelmilch: 300 g geschälte bittere Mandeln, 1 l destilliertes oder Rosenwasser, $^3/_8$ l Weingeist (85%), 2 g Bittermandelöl, 8 g Bergamotteöl, je 15 g Wachs, Walrat, fettes Mandelöl, Kerntalgseife.

Fliedermilch: 120 g geschälte süße Mandeln, $^1/_2$ l Fliederblütenwasser, 250 g Weingeist (85%), 15 g Huile antique oder Fliederblüten (durch Maceration bereitet), je 15 g Wachs, Walrat, Seife.

Löwenzahnmilch: 120 g geschälte süße Mandeln, $^1/_2$ l Rosenwasser, 30 g frisch ausgepreßter Saft der Löwenzahnwurzel, 250 g Tuberosenextrakt, je 15 g grünes Öl, Wachs, Kerntalgseife.

Gurkenmilch: 120 g süße Mandeln, $^1/_2$ l Saft von ausgepreßten Gurken, 250 g Weingeist (85%), $^1/_8$ l Gurkenessenz, je 8 g grünes Öl, Wachs, Kerntalgseife.

Nach **Eichoff** (l. c.), **S. 127,** ist das sog. Prinzessinnenwasser als Hautverbesserungsmittel besonders bei Erkrankungen der Talgdrüsen (Mitesser) sehr geeignet, es besteht aus je 5 Tl. Zinkoxyd und Talkum, 6 Tl. basisch salpetersaurem Wismut, 10 Tl. Seifenspiritus und 100 Tl. Weinsprit und wird vor dem Gebrauch, d. h. vor den täglich mittels eines rauhem Schwammes erfolgenden Waschungen, durchgeschüttelt.

Ein lilienmilchartiges Präparat von Art des Fleurs d'Oxzoin erhält man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 299** durch Färben eines Gemisches von 13 g Zinkoxyd, 8 g 28grädigem Glycerin und 30 g Rosenwasser mit einer Spur ammoniakalischer Carminlösung.

500. Kohlensäure-, Eisen-(Stahl-)Kohlensäurebäder.

Über Kohlensäurebäder schreibt **L. Schuller** in **Österr. Chem.-Ztg. 1921, 180.**

Als wirksame Bestandteile enthalten diese Badkompositionen Natriumbicarbonat und irgendeine Säure im äquivalenten Mengenverhältnis derart verpackt oder vorbereitet, daß beim Einlegen des Präparates in das Badewasser eine langsame, gleichmäßige Kohlensäureentwicklung erfolgt. Die Größe des Zusatzes an parfümiertem Natriumbicarbonat richtet sich nach dem Härtegrad des betreffenden Wassers; man braucht dann, wenn dieser z. B. 5—6 beträgt, zu einem Vollbade (etwa 200—300 l Wasser) ungefähr 300—500 g doppeltkohlensaures Natron oder die $1^1/_2$fache Menge krystallisierter Soda. Borsäure oder andere Säuren darf das Gemenge natürlich nicht enthalten, da sonst ein Teil des Alkalis verbraucht würde oder man muß diesen Zusatz bei Bemessung des Bicarbonats entsprechend in Rücksicht ziehen. Die Riechstoffe werden dem Bicarbonat in flüssigem Zustande evtl. mit etwas Zucker verrieben beigesetzt.

Eines der ursprünglichen Verfahren zur Herstellung künstlicher kohlensaurer Bäder beruhte auf der Anwendung flüssiger Kohlensäure, die man durch zahlreiche feinste Öffnungen in das Badewasser einströmen ließ. **(D. R. P. 169 788.)**

Nach **A. P. 897 546** werden zur Herstellung kohlensaurer Bäder Bicarbonat und der Ameisensäureester eines mehrwertigen Alkoholes (Mannit) verwendet. Die freiwerdende Ameisensäure reagiert mit dem Bicarbonat unter lebhafter Kohlensäureentwicklung; für ein Bad genügen 800 g Bicarbonat und die äquivalente Menge des Esters.

Nach **Südd. Apoth.-Ztg. (Seifens.-Ztg. 1911, 580)** erhält man ein Kohlensäurebad aus 85 Tl. doppeltkohlensaurem Natron, 71 Tl. Weinsäure, unter evtl. Zusatz von 113 Tl. Weizenstärke, 0,9 Tl. Citronenöl und 0,3 Tl. Canangaöl. Die Mischung kann nicht lange aufbewahrt werden.

Nach **Pharm. Ztg. Berlin (Seifens.-Ztg. 1911, 950)** werden Kohlensäurebäder hergestellt durch Lösen von 150 (bzw. 200) g Natriumbicarbonat in der üblichen Menge des Badewassers (evtl. unter Zusatz von 50 g Eisensulfat) und Hinzufügen von 250 bzw. 150 g Salzsäure direkt vor dem Gebrauch. Statt der Salzsäure kann man auch Ameisensäure verwenden.

Oder man überzieht die zur Umsetzung nötigen saueren Salze, z. B. Natriumbisulfat, in Tablettenform, mit einer durchlöcherten Paraffinschicht, die verhindert, daß die Salze die Badewanne beschädigen; die Perforationen gestatten den Zutritt des Badewassers zur wirksamen Substanz. **(D. R. P. 198 866.)** Nach dem Zusatzpatent bringt man die wirksamen Bestandteile in Form gepreßter oder gegossener Tafeln, die untereinander mittels eines wasserlöslichen Klebstoffes oder durch Paraffin oder wasserdichtes Papier getrennt sind, abwechselnd in Form von Platten angeordnet, die an den Seitenflächen und am Boden mit einer Isolierschicht versehen werden, in den Handel. **(D. R. P. 205 138.)**

Zur Verlangsamung der Kohlensäureentwicklung aus den den Bädern zugesetzten Ingredienzien (Bicarbonate und Säuren) setzt man nach **D. R. P. 206 508** wasserlösliche, indifferente Verdickungsmittel wie z. B. Leim, Eiweißstoffe, Gummi, Dextrin usw. zu.

Zur Herstellung von Kohlensäure- oder Gasbädern setzt man die Säuren und kohlensauren Salze dem Bade erst dann zu, wenn man im Badewasser Saponin aufgelöst hat, und erzielt so einen gesteigerten Gehalt des Wassers an gebundener Kohlensäure, ähnlich wie mit der teueren Gelatine. **(D. R. P. 214 174 und 219 878.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens ersetzt man das giftige Saponin durch das ungiftige, jedoch ebenso wirksame, und die Gase im Badewasser festhaltende Glycyrrhizin. **(D. R. P. 225 844.)**

Bei Herstellung von Kohlensäurebädern verleiht man den festen Komponenten eine, leichtes Hin- und Herrollen ermöglichende Form wie die von Kugeln, Walzen oder Eiern, wodurch vermieden wird, daß an einzelnen Stellen des Bades konzentrierte Lösungen entstehen, die eine stürmische und unökonomische, lokale, die Wannen angreifende Kohlensäureentwicklung hervorrufen. **(D. R. P. 212 184.)**

Zur Lokalisierung der Kohlensäureentwicklung kann man das kohlensaure Salz auch in einer porösen schmiegsamen Umhüllung im Badewasser mit der Säure in Berührung bringen, dadurch, daß man die Umhüllung auf bestimmten zu massierenden Körperteilen knetet. **(D. R. P. 187 948.)** Nach einer Abänderung des Verfahrens setzt man das kohlensaure Salz dem Badewasser unmittelbar, die Säure dagegen in fester Form oder, falls sie flüssig ist, nach vorher erfolgter Aufsaugung in einer porösen, schmiegsamen Umhüllung dem Badewasser zu. Dadurch, daß die an der Trennschicht sofort erfolgende Neutralisation der Säure erfolgt, werden empfindliche Metallwannen geschont und die Badenden durch das sauere Badewasser nicht belästigt. **(D. R. P. 205 048.)**

Bei Herstellung von Kohlensäurebädern setzt man dem Wasser zur Steigerung seines Absorptionsvermögens für Kohlensäure Chlorophyll zu. **(D. R. P. 275 989.)**

Bei Bereitung kohlensaurer Bäder verwendet man ein Präparat, das man erhält, wenn man über festes, sekundäres Natriumphosphat bei mäßiger Temperatur Kohlensäure leitet. 358 Tl. des Phosphates nehmen so 44 Tl. Kohlensäure auf und bilden ein Badesalz, das 21% Kohlensäure locker gebunden enthält und diese nicht wie das Natriumbicarbonat erst bei 70°, sondern, namentlich bei Gegenwart von viel Wasser, schon bei wesentlich niedriger Temperatur abgibt. Gegenüber den sonst verwendeten Gemengen von Weinsäure und Natriumbicarbonat hat das Badesalz den Vorteil bei wesentlich billigerem Preise nicht hygroskopisch zu sein, wenn die Temperatur niedrig gehalten wird. **(D. R. P. 288 528.)**

Zur Herstellung von Kohlensäurebädern verwendet man ein Gemisch von 400 g Natriumbicarbonat und 20—25 g Calciumsulfat (für ein Bad genügend), verteilt das Salz auf dem Boden der Wanne und fügt kurz nach dem Einsteigen in das Bad die entsprechende Menge Ameisensäure hinzu. Das Calciumsulfat bewirkt, daß sich die Kohlensäure während der ganzen Badedauer feinblasiger und weniger stürmisch entwickelt als im gewöhnlichen Kohlensäurebad.

Billiger als die sog. Kissenbäder sind die Kohlensäurebäder, die man aus tablettiertem Magnesiumcarbonat und Säuren oder sauren Salzen erhält. Im Badewasser entwickeln sich in dieser Kombination außerordentlich kleine Kohlensäurebläschen, die auch im ungelösten Zustande eine Heilwirkung auf die Haut ausüben. **(D. R. P. 306 520.)**

Nach **A. P. 907 948** löst man zur Herstellung eines Kohlensäure-Eisenbades 5 Tl. Eisenalbuminat, 350 Tl. Ameisensäure und 600 Tl. Natriumbicarbonat in Wasser und setzt diese Lösung dem Badewasser zu.

Oder man formt nach einem anderen Verfahren **(Seifens.-Ztg. 1911, 950)** aus krystallisiertem Eisenvitriol und Kaliumbisulfat Tabletten, die man in das Badewasser einlegt, in dem vorher Natriumbicarbonat aufgelöst wurde.

Für Stahlbäder gibt man einem Vollbade nach **Techn. Rundsch. 1908, 702** ein Gemenge von 30 g reinem Eisenvitriol, 60 g Kochsalz und 90 g Natriumbicarbonat zu.

Zur Herstellung eines Zusatzmittels für Bäder verrührt man 15 Tl. luftfreies Eisensulfat, 6—9 Tl. Kaliumcarbonat, Glycerin oder Sirup bei Zimmertemperatur zu einer neutralen, konzentrierten Eisencarbonatpaste. **(D. R. P. 172 471.)**

501. Sauerstoffbäder allgemein. Organische Katalysatoren.

Ursprünglich stellte man Sauerstoffbäder in der Weise her, daß man komprimierten Sauerstoff durch feine Düsen in das Bad leitete. Der Erfolg war allerdings, wie sehr bald erkannt wurde, recht gering, da die Haut gegenüber fertiggebildeten Gasen sehr geringe Resorptionsfähigkeit zeigt. Es war daher ein Fortschritt, als **Sarason** Sauerstoffbäder mit nascierendem Sauerstoff herstellte; er verwendete schon die Perverbindungen, von denen allerdings das Natriumsuperoxyd trotz seines billigen Preises sehr bald ausschied, da es nur wenig haltbar ist, unangenehme Ätzwirkungen hervorruft und in reinem Zustande angewendet zu explosionsartigen Zersetzungen neigt.

Verfahren und Vorrichtung zur Entwicklung von Sauerstoff für Bäder durch Zusatz von sauerstoffentwickelnden Substanzen, die, wie z. B. Superoxyde, in einem wasserdicht schließenden, mit feinen Öffnungen zum bloßen Sauerstoffaustritt versehenen Gefäß eingeführt werden, sind in **D. R. P. 178 166** beschrieben.

In **Ö. P. 2826/1907** wurde empfohlen die nach **D. R. P. 194 087** zu verwendenden Superoxyde des Wasserstoffes oder Natriums, um sie gegen den Einfluß der Atmosphärilien zu schützen und eine zu stürmische Gasentwicklung zu verhindern, mit indifferenten, wasserlöslichen Substanzen, z. B. mit Bicarbonaten oder Chloriden, zu umhüllen.

Heute verwendet man fast ausschließlich das Natriumperborat $NaBO_3 \cdot 4\,H_2O$, nicht zu verwechseln mit dem für vorliegenden Zweck ungeeigneten Analogon des Borax ($Na_2B_4O_7$), dem Perborax $Na_2B_4O_8$, der 4% aktiven Sauerstoff enthält. Das Perborat, das sich in Wasser nur zu 2,5% unter Wasserstoffsuperoxydbildung löst, gibt nun mit einer Anzahl katalytisch wirkender Stoffe, deren Art aus den folgenden Vorschriften zu ersehen ist, eine wirksame mehr oder weniger lang andauernde Sauerstoffentwicklung, die bei einer Temperatur von 35° vom Körper angenehm empfunden wird, die Atmung freier gestaltet und beruhigend, schlafbedürfniserzeugend wirkt. **(A. Zucker, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1981.)**

Die Bestandteile eines chemischen Sauerstoffbades sind demnach: sauerstoffabgebende Substanz (Persalze) und Katalysator, das ist der Zusatz, der nötig ist, um den Sauerstoff aus den Persalzen frei zu machen. Die sauerstoffabgebenden Stoffe, also z. B. das Natriumperborat, Wasserstoff- oder Natriumsuperoxyd werden stets beibehalten, nur die Katalysatoren wechseln in den einzelnen Verfahren.

So dienen z. B. zur Freimachung des Sauerstoffes nach **D. R. P. 179 181** Metallsaccharate, nach **D. R. P. 228 449** kolloidale Eiseneiweißverbindungen usw. Der letztere Zusatz hat gegenüber den genannten Saccharaten den Vorteil, daß das Bad eine größere Viscosität erhält, außerdem wird Schaum erzeugt, wodurch eine Gasersparnis erzielt wird.

Oder man verwendet Moorbrei als Katalysator und vermag so eine vollständige gleichmäßige Abspaltung des Sauerstoffes herbeizuführen bzw. das Sauerstoffgas örtlich anzuwenden. **(D. R. P. 224 850.)** Nach einer Ausbildung des Verfahrens ersetzt man den Moorbrei durch Moorwasserextrakt oder -pulver, ferner Schlamm oder auch Schlick. **(D. R. P. 226 250.)**

In einfacher Weise kann man nach **A. Stephan** Sauerstoffbäder aus Wasserstoffsuperoxyd und trockenem Hämatogen als Katalysator bereiten. Die Entwicklung des Sauerstoffs braucht nach diesem Verfahren 9 Minuten. **(Apoth.-Ztg. 27, 940.)**

Nach **D. R. P. 216 811** werden Kissen für Sauerstoffbäder hergestellt durch Einschließen eines trockenen Gemenges von 300 g Natriumperborat und 100 g getrocknetem Blut in ein dichtes Gewebe, das wohl den Durchgang des Sauerstoffgases, nicht aber den Austritt der unlöslichen sauerstoffbildenden Komponenten oder der bei der Reaktion entstehenden schlammigen Produkte in das Badewasser gestattet.

Oder man bedient sich des Handelshämoglobins als katalytisch wirkende Substanz und erhält so im Gegensatz zu Blut, Hefe oder Fibrin reine, nur schwach gelblich gefärbte Sauerstoffbäder. **(D. R. P. 237 814.)**

Als Katalysator bei Herstellung von Sauerstoffbädern verwendet man Teile tierischer oder pflanzlicher Organismen, verfährt also in der Weise, daß man 200 Tl. Bauchspeicheldrüse, feinst zerrieben mit 800 Tl. saurem, schwefelsaurem Natrium innig mischt und diese Masse nach dem Trocknen zerkleinert. Das Präparat ist sehr beständig, im Gegensatz zu den isolierten Fermenten, die nach 6 Monaten schon bis zu 40% an katalytischer Kraft verloren hatten. **(D. R. P. 258 880.)**

Zur Herstellung von Sauerstoffbädern setzt man nach **Münch. med. Wochenschr. 1911, 925** dem Badewasser bei 33—35° 1 l 3proz. Wasserstoffsuperoxydlösung zu und 4 ccm Hepin, das ist ein aus tierischen Eingeweiden gewonnener Katalysator. Es entwickelt sich während einer Stunde reichlich Sauerstoff, doch erscheint es zweckmäßig, erst 10—15 Minuten nach Zufügung des Hepins in das Bad zu steigen. Statt des Hepins können auch andere tierische Stoffe, Enzyme oder Fermente verwendet werden.

Schwer benetzbare Katalysatoren, besonders die als Kontaktstoffe verwendeten Enzyme, werden in porösen Umhüllungen in das Badewasser gebracht. **(D. R. P. 235 462.)**

Als Katalysator bei Herstellung von Sauerstoffbädern verwendet man die Preßrückstände der süßen, aber auch teilweise der bitteren Mandeln (Placenta-, Farina- oder Furfur amygdalarum), die ebenso wie die Kerne einiger Prunusarten besonders starke sauerstoffabspaltende Wirkung entfalten. Die im Handel befindliche trockene Placenta amygdalarum kann mit trockenen Sauerstoffträgern gemischt aufbewahrt werden, so daß sich doppelte Packungen erübrigen, und sie hat ferner die Eigenschaft beim Zusammenbringen des gemischten Präparates mit Wasser starke, feste Schaumbildung zu bewirken, so daß sich diese Masse, die gleich einer Salbe auf genau umgrenzte Körperstellen aufgetragen werden kann, auch zur lokalen Behandlung des Körpers mit Sauerstoff verwenden läßt. **(D. R. P. 277 339.)**

Zur Erzielung eines möglichst hohen Übersättigungsgrades des Wassers an Sauerstoff setzt man den katalytischen Sauerstoffbädern Tannin zu. **(D. R. P. 235 619.)**

502. Anorganische Katalysatoren und Zusätze zu Sauerstoffbädern.

Nach **D. R. P. 185 331** eignen sich zur Entbindung des Sauerstoffes aus Perboraten vor allem die Manganosalze, die bei Gegenwart organischer Säuren (Essig-, Wein-, Ameisen- und Salicylsäure mit den Peroxyden und Persalzen oder Persäuren klar bleibende Sauerstoffbäder liefern, da sich das Mangan in dieser Form nicht in einer das Bad verschmutzenden Oxydform abscheiden kann. Nach dem Zusatzpatent verwendet man an Stelle des Manganborates andere schwerlösliche oder unlösliche Mangansalze (Carbonat oder Tartrat) in Pulverform als Katalysatoren. Das sich bei Verwendung dieser Stoffe bildende Mangandioxyd scheidet sich so fein aus, daß die Sauerstoffentwicklung langsam und gleichmäßig vor sich geht, um so mehr als derartigen schwerlöslichen Pulvern große Mengen sog. Gaskeime anhaften. Die Katalysatoren wirken demnach gleichzeitig als mechanische Mittel zur Aufhebung des Übersättigungszustandes und zur Erzeugung kräftigen Moussierens. **(D. R. P. 274 335.)**

Andere Katalysatoren sind nach **D. R. P. 245 702 (Zusatz zu 185 331)**: Kolloidales Mangandioxyd (0,4 g), Kobaltcarbonat (2 g), Gips (12 g), Magnesiumfluorid (8 g), Calciumborat (8 g) oder Lithiumfluorid (12 g), die man in den eingeklammerten Mengen einem Bade zusetzt, das 300 g Perborat gelöst enthält. Die Pulver bewirken innerhalb 20—30 Minuten eine völlig gleichmäßige Entgasung der Bäder. Diese „Ozetbäder" werden in der Weise bereitet, daß man das Perborat in dem warmen Badewasser löst und den Katalysator auf der Wasseroberfläche verteilt. Die Sauerstoffentwicklung beginnt nach 1—3 Minuten und dauert etwa $^1/_4$ Stunde.

Auch organische Manganosalze wie salicyl- oder weinsaures, ameisen- und essigsaures Mangan wirken bei Gegenwart der freien Säure, die das Salz bildet, katalytisch. **(D. R. P. 244 783.)**

Gleichmäßig wirkende Sauerstoffbäder erhält man durch Zusatz eines löslichen Mangansalzes und einer wasserlöslichen organischen Säure oder eines Alkali- oder Ammonsalzes dieser Säure zu einer neutral oder alkalisch reagierenden wasserstoffsuperoxydhaltigen Badeflüssigkeit; es wird bei Aufrechterhaltung der Reaktion Mangandioxydhydrosol gebildet, das nur in Ausnahmefällen geringfügig ausflockt. **(D. R. P. 301 445.)**

Zur Darstellung von Präparaten, die mit Wasser Sauerstoff entwickeln, brikettiert man Natriumperborat mit bis zu 25% Alkalipersulfat und sehr geringen Mengen von Mangansalzen, deren katalytische Wirkung gegenüber dem Perborat durch Persulfat eine bedeutende Zunahme erfährt, so daß man mit sehr geringen Mengen des Mangansalzes auskommt und darum die Bildung des in den Sauerstoffbädern lästigen Manganschlammes auf ein Mindestmaß herunterdrückt. **(D. R. P. 296 312.)**

Zur Entwicklung von Sauerstoff in Bädern mischt man Schwermetallsalze mit Glycerin und mit Gummi arabicum und läßt diese Mischung auf wässerige Lösungen von Peroxyden und Persalzen einwirken. Man vermeidet so die Ausscheidung von Niederschlägen und mildert dennoch, ebenso wie es durch Zusatz von Manganborat das Mangansuperoxyd als Schlamm liefert, geschieht, die allzu stürmische Gasentwicklung. **(D. R. P. Anm. C. 18 459, Kl. 30 h.)** Ein derartiges Präparat, bestehend aus kolloidalem Mangansuperoxyd, kommt als Badzusatz unter dem Namen Mangalut in den Handel.

Sauerstoffbäder, die quantitativ, aber langsam und ruhig und ohne Trübung des Badewassers arbeiten, erhält man nach **D. R. P. 248 893** wie üblich aus Persalzen oder Peroxyden mit Kaliumpermanganat unter Zusatz von Alkalibisulfat oder Borsäure oder Mischungen beider Stoffe, die die nötige Säure liefern, ohne daß das Badewasser sauer reagiert. Die einzelnen Bestandteile werden vorteilhaft zusammen in Tablettenform verwendet. Man löst z. B. 100 Tl. Natriumperborat von einem Reinheitsgrad, dessen Feststellung bei der Titration 26 Tl. Permanganat erforderte, in der nötigen Menge Wasser, neutralisiert die Lösung mit 120 Tl. 25 proz. Ameisensäure und bewirkt die glatte und erschöpfende Sauerstoffentwicklung aus diesem dem Badewasser zuzusetzenden Präparat durch ein tablettiertes Gemenge von 25 Tl. Kaliumpermangant und 80 Tl. trockenem Natriumbisulfat.

Oder man schichtet 1,54 Tl. (1 Mol.) Natriumperborat und 1,5 Tl. (0,6 Mol.) feinpulverisiertes Kaliumpermanganat (als Päckchen beigegeben) nebeneinander und gibt nun unter Rühren 10 Tl. Wasser hinzu. Unter Bildung von Metaborat und Braunstein wird der Sauerstoff in lebhafte Reaktion völlig abgegeben. **(D. R. P. 257 585.)** Diese Kombinationen kommen als Katal-Sauerstoffbäder in den Handel. **(Aufrecht, Pharm. Ztg. 1911, 826.)**

Zur Herstellung von Sauerstoffbädern bewirkt man die Katalyse in Gegenwart von Jod oder Jodalkali, setzt also z. B. einem Vollbade von 250 l Wasser auf 300 g Natriumperborat 12 g Jodkalium in Mischung mit 0,62 g Mangansulfat zu und zersetzt so das Perborat bis auf einen Rest von 3,8% schon in 20 Minuten, während sonst ohne Jodkaliumzusatz bei derselben Zersetzungsgeschwindigkeit die dreifache Menge Mangansulfat nötig wäre. Durch Schütteln kann man bei Mitverwendung von Jodkalium aus 1 l Badflüssigkeit überdies noch 65 ccm Sauerstoff entbinden. **(D. R. P. 230 175.)**

Sauerstoffbäder werden ferner aus Peroxyden und Persalzen durch katalytische Zersetzung mittels Verbindungen von Molybdän, Wolfram, Uran, Chrom und Vanadin in Kombination mit Jodverbindungen erzeugt. Es wurde gefunden, daß diese Kombination die schwachkatalytische Wirkung der Metallverbindungen allein um ein vielfaches übersteigt, so daß das Verfahren außerdem auch noch in technischen Betrieben, z. B. in der Bleicherei, zur Zerstörung von Peroxydresten dienen kann. Man verwendet z. B. ein Gemenge von 2 Tl. wolframsaurem Natrium und 1 Tl. Jodkalium und erreicht so, daß der Sauerstoff aus den Perboraten in 30—40 mal stärkerer Wirkung entbunden wird, als bei Anwendung der einzelnen Bestandteile des Katalysatorengemenges. Molybdän-, Uran-, Vanadinverbindungen wirken ebenfalls in Kombination mit Jodiden je nach der angewendeten Menge drei- bis zehnmal so stark katalytisch wie jede Verbindung für sich. **(D. R. P. 269 852.)**

Zur Herstellung von Perboratmischungen von erhöhter Brauchbarkeit, die sich zur Herstellung von Sauerstoffbädern oder auch für medizinische Zwecke insofern eignen, als die rasche Zersetzung des Perborates durch die Gewebesäfte verhindert wird, setzt man dem Perborat Borax zu, der überdies die Löslichkeit des Perborats in Wasser steigert. **(D. R. P. 250 262.)**

Zur Herstellung von Sauerstoffbädern zersetzt man Lösungen von Persulfaten bei Gegenwart anderer Persalze oder von Wasserstoffsuperoxyd mit minimalen Mengen von Cer, Kupfer, Eisen, Mangan oder Platin (Salze oder Metalle) als Katalysatoren, deren Wirkung man durch weiteren Zusatz von Ammoniumsalzen stark erhöhen kann. Die Gasentwicklung beginnt schon bei 40°. Da bei der Zersetzung des Persulfates Säure frei wird, kann bei gleichzeitiger Zugabe von Carbonaten oder unmittelbar durch Verwendung von Percarbonaten auch zugleich Kohlensäure entwickelt werden. **(D. R. P. 284 003.)**

503. Schwefelbäder. — Irrigal-(Holzessig-)präparate.

Ein zur Herstellung von Schwefelbädern geeignetes Präparat wird nach **D. R. P. 149 826** hergestellt durch Lösen von Schwefelleber in Weingeist oder in Nadelholzdestillaten. Nach dem Zusatzpatent löst man 35 Tl. Schwefelleber in der Wärme in 155 Tl. starkem Sprit, setzt der Lösung 20 Tl. Seife zu, dekantiert die obere flüssige Schicht und erhält in ihr das, gegenüber dem Produkt des Hauptpatentes therapeutisch noch wirksamere, zur Herstellung von Schwefelbädern geeignete Schwefelpräparat. **(D. R. P. 249 757.)**

Zur Gewinnung eines für die Herstellung geruchloser Schwefelbäder geeigneten Präparates löst man 400 g Schwefelleber in 1000 ccm 95 proz. Weingeist, den man vorher mit 180 ccm Terpentin und 7% der durch Destillation von Nadelholznadeln gewonnenen ätherischen Öle vermengt hat. 200 ccm der alkoholischen Summenlösung genügen für ein Vollbad. Die ätherischen Öle werden außer zum Zwecke der Aromatisierung des Bades auch zugesetzt, um die Zersetzung der Schwefelleber durch das Wasser zu verhindern. **(D. R. P. 149 826.)**

Zur Herstellung von Schwefelbädern oder eines für Salben und Pflaster verwendbaren, nicht ätzenden Präparates, das unter Abscheidung von feinverteiltem Schwefel allmählich Schwefelwasserstoff entwickelt, erhitzt man 100 Tl. Rohrzucker und 5—10 Tl. Schwefelblumen zum Schmelzen und läßt dieses Präparat nach 10 Minuten erstarren oder löst den Schwefelzucker in Soda und dampft die Lösung zur Trockne. **(D. R. P. 164 322.)**

Zur Bereitung von Schwefelkalium für Badezwecke erhitzt man ein inniges Gemenge von 2 Tl. Pottasche und 1 Tl. Schwefel in einem gedeckelten eisernen Gefäß etwas über den Schmelzpunkt der Masse bis sie, wie man sich durch Proben überzeugt, in Wasser klar löslich ist, gießt den Tiegelinhalt auf kalte Platten und bewahrt die Bruchstücke des erstarrten Kuchens in vorgewärmten getrockneten Gefäßen auf. Das Überhitzen der Masse ist zu vermeiden, da sich sonst Kaliumsulfat bildet. **(Chem.-Ztg. 1921, 174.)**

Die zur Herstellung von Schwefelbädern, Schwefelsalben und als Katalysatoren für Sauerstoffbäder verwendbaren kolloidalen Lösungen stellt man nach einem anderen Verfahren bei Gegenwart der Norgine her, die, aus Seealgen gewonnen und in der Appreturtechnik verwendet werden, in Wasser aufquellen und eine als Schutzkolloid besonders geeignete Lösung bilden **(Bd. II [510])**. Man leitet z. B. in eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte 3 proz. Norginlösung Schwefeldioxyd ein und erhält so eine wegen ihrer guten Haltbarkeit direkt verwendbare milchige Lösung von kolloidalem Schwefel, den man durch mehrtägige Dialyse gegen Wasser, Eindampfen im Vakuum oder Fällen mit Sprit in fester Form abscheiden kann. Ebenso kann man den kolloidalen Schwefel durch dialytische Entfernung der Elektrolyte aus der Lösung von Thiosulfat oder Polysulfiden gewinnen. S. a. **Bd. IV [67]**. In Lösung gelbbraunes Manganoxydhydrathydrosol gewinnt man durch Dialysierung einer mit 15 Tl. Mangansulfat in wenig Wasser und 7,5 Tl. freiem Natron enthaltenden 5 proz. Norginlösung. Ähnlich stellt man die kolloidalen Lösungen des Silbers oder

Quecksilbers her, zweckmäßig unter Verwendung von Brenzcatechin oder Hydrazinsulfat als Reduktionsmittel. (**D. R. P. 248 526.**)

Ein derartiges Schwefelpräparat zur Bereitung von Bädern ist das „Sulfobadin", über dessen Wirkungsweise und Anwendung **G. Stümpke** in **D. med. Wochenschr. 1922, 804** berichtet.

Die Irrigaltabletten, „Holzessig in fester Form", bestehen aus einem parfümierten Gemisch von teilweise entwässertem Natriumacetat mit geringen Mengen Holzteer und Kreosot, das anscheinend mittels Magnesia in feste Form gebracht ist. Nach **F. Zernik** ist es fraglich, ob die alkalisch reagierende Lösung von 1—2 dieser Tabletten in 1 l Wasser geeignet ist, den für Spülungen so wertvollen Holzessig zu ersetzen. (**Apoth.-Ztg. 1909, 61.**)

Der holzessigsaure Kalk des Handels, das an Kalk gebundene Erstprodukt der trockenen Destillation des Holzes (**Bd. II [111]**), besteht aus einer wässerigen Lösung von essigsaurem Kalk, dem kleine Mengen proprionsauren, buttersauren Kalkes usw. beigemischt sind, aus Verbindungen empyreumatischer Stoffe mit Kalk und aus beim Behandeln mit Wasser ungelöst zurückbleibenden empyreumatischen Substanzen, denen meist etwas kohlensaurer Kalk, etwas Ton usw. beigemischt ist. 1 l Holzessig enthält ca. 34,55 g Holzgeist und ca. 50,0 g Essigsäure. Roher Holzgeist besteht aus einem Gemisch von Methyl- und Allylalkohol, Acetaldehyd, Formaldehyd, Furfurol, Methylfurfurol, Methyläthylketon und höheren Ketonen, Aceton, Mesityloxyd, Dimethylacetal, Methylacetat, Brenzcatechin, Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Cumol, Cimol und anderen Kohlenwasserstoffen und Pyridinbasen. Vgl. (**Dingl. Journ. 218, 539**).

Zur Herstellung von holzessigsaurem Eisen, das früher als Hausschwammvertilgungsmittel und zur Holzimprägnierung starke Verwendung fand, behandelt man Alteisenstücke mit soviel Holzessig, bis die braune Lösung den gewünschten Konzentrationsgrad von etwa 10° Bé erreicht hat. (**Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 832.**)

Die Reinigung des zu Spülungen verwendeten rohen Holzessigs durch 1—2stündiges Erhitzen unter einem Druck von 5 Atm. zwecks Ausscheidung der öligen und kohligen Fremdkörper nach evtl. Vorbehandlung des Rohmateriales durch eine Art Verseifungsprozeß ist in **D. R. P. 107 094** und **107 227** beschrieben.

Zur Reinigung und Konzentration von rohem Holzessig versetzt man ihn mit sauren Sulfaten der Alkalien (Bisulfat) und scheidet so den Teer aus, der sich als oberflächliche Ölschicht abtrennt. Durch Destillation der unteren, filtrierten, weingelben Flüssigkeiten gewinnt man Essigsäure, die bei der weiteren Verarbeitung 87—90% essigsauren Kalk liefert. Fraktioniert man jedoch, so kann man die ersten stärksten Anteile für sich gewinnen und so die schwächeren und das Wasser abscheiden. (**D. R. P. 130 439.**) Nach dem Zusatzpatent destilliert man die Lösung saurer Alkalisulfate in Gärungsessig fraktioniert, und vermeidet so den sonst bei der Konzentration des Essigs auftretenden Übelstand, ihn an eine Base binden zu müssen, die man nachträglich mittels konzentrierter Mineralsäure wieder entfernen muß. Dieser mit Bisulfat gewonnene Essig besitzt auch im konzentrierten Zustande den angenehmen Geschmack und Geruch des Ausgangsproduktes. (**D. R. P. 140 220.**) — Vgl. **Bd. IV [504]**.

Ein Verfahren zur Destillation von teerhaltigem Holzessig und zur Verdampfung teerhaltiger Acetatlösungen in besonders angeordneten Vakuumverdampfkörpern ist in **D. R. P. 198 882** beschrieben.

504. Salben und Linimente allgemein. Salbengrundlagen.

Salben sind Gemenge chemisch wirksamer Stoffe mit tierischen oder pflanzlichen Fetten und Ölen oder mit Mineralölen (Vaselin, Paraffin) mit oder ohne Zusatz Glycerin. Sie wirken wärmeisolierend und schützend (Frostsalben), desinfizierend, heilkräftig oder bloß als schmierende Mittel zum Geschmeidighalten der Haut je nach den Zusätzen, die man mit der Salbengrundlage verreibt. Diese Salbengrundlage muß für zahlreiche Verwendungszwecke befähigt sein Wasser aufzunehmen, da sich wasserhaltige Fette leichter in die Haut einreiben lassen und inniger mit ihr verbunden werden. Andererseits beruht die Verwendung des Glycerins in der Kosmetik auf der Haupteigenschaft dieses Spaltungsproduktes der natürlichen Fette, begierig Wasser anzuziehen und sich mit ihm zu vermengen. Es ist daher nicht, wie noch häufig geglaubt wird, ein Hauteinfettungsmittel, sondern dient in verdünntem Zustande als Einreibe- und Waschflüssigkeit z. B. als Glycerinsalbe für zarte Haut im Gemenge mit 30% Rosenwasser und 20% Stärkemehl oder auch als Zusatz zu Mund- und Zahnwässern.

Über die keimtötende Wirkung der Salben, und zwar besonders jener, die wasserhaltiges Lanolin enthalten, gegenüber den Vaselin- und Fettsalben, siehe **H. Kühl, Pharm. Zentrh. 1912, 272.** Besonders hervorhebenswert ist, daß Carbolsäure in wasserfreien Salbengrundlagen so gut wie gar keine Wirkung ausübt, weil das in dem Öl gelöste Phenol nicht in das Plasma überzugehen vermag. Ebenso ist Silbernitrat völlig unwirksam, wenn man es direkt, ohne es vorher in Lösung oder kolloide Form zu bringen, mit der wasserfreien Salbe verreibt.

Die wichtigsten Ausgangsmaterialien für diese Präparate sind fette Substanzen verschiedener Konsistenz, vom Mandel-, Oliven- und Senföl bis zu Lanolin, Cacaobutter und Walrat. Wachs und Vaselin sind ebenfalls, ebenso wie Glycerin, wichtige Grundkörper.

Die Linimente, das sind salbenartige Mischungen für kosmetische und Heilzwecke, gewinnt man durch kalte Verseifung von Ölen bzw. durch Mischung von Seifen mit Sprit und Ammoniak. In letzterem Falle erhält man so das Seifenliniment, andere derartige Produkte erhalten ihren Namen durch den beigemengten wirksamen Bestandteil. So gewinnt man z. B. flüssiges Kresolliniment durch Emulgierung von 300 g Leinöl mit einer warmen Lösung von 40 g reiner Natronlauge in 150 ccm Wasser, Zufügung von 500 g Kresol nach 12stündigem Stehen der Emulsion und schließliche Verdünnung des Ganzen mit Wasser auf 1 l. Diese Lösung ist mit Wasser ebenso in jedem Verhältnis mischbar, wie das Seifenliniment aus 53 g Olivenöl, 7 g Ätznatron, gelöst in 25 ccm Wasser, 25 ccm Sprit, 45 g Campher, 10 g Rosmarinöl, beide gelöst in 675 ccm Sprit und Wasser, bis der Rauminhalt der Flüssigkeit 1 l beträgt. Zur Herstellung des Linimentum saponis mollis verrührt man die heiße Lösung von 55,9 g Ätzkali in 180 ccm Wasser 10 Minuten, bis zur Bildung einer klaren flüssigen Seife mit 279,5 g Cottonöl und 180 ccm Alkohol, läßt 1 Stunde stehen, fügt soviel Sprit zu, daß die Masse flüssig wird, mischt dann abermals 200 ccm Sprit, 112,5 ccm Wasser und 20 ccm Lavendelöl bei und füllt mit Alkohol auf 1000 Raumteile auf. Ebenso entsteht das flüchtige Liniment aus 23 Tl. Olivenöl, 1 Tl. Mohnöl und 1 Tl. Ammoniak und in ähnlicher Weise erhält man den sog. Opodeldok, das ist Campherseifenspiritus, und das Linimentum phosphoratum, eine Lösung von Phosphor in fettem Öl. **(F. M. Jordan, Zentr.-Bl. 1919, IV, 155.)** — Vgl. **[885], [553].**

Linimentum ammoniatum kann man auch mit 170 g Fetron **[505]** als Grundlage und 350 g gelbem Vaselinöl, derselben Wassermenge und je 300 g Kalkwasser und 10proz. Ammoniak herstellen. **(Pharm. Ztg. 64, 54.)**

Zur Herstellung eines Ersatzpräparates für Linimentum ammoniatum schmilzt man in einer Schale 60 g Stearin und gießt die Schmelze in dünnem Strahle in ein kochendes Gemisch aus 700 g Wasser und 40 g Salmiakgeist. Auf gelindem Feuer rührt man die Mischung so lange, bis die Schaumbildung aufhört, ersetzt das verdunstete Wasser und läßt unter öfterem Rühren erkalten. 4 Teile der erhaltenen Seife geben mit 1 Tl. Salmiakgeist gemischt einen vollkommenen Ersatz für das Liniment. **(Prant, Apoth.-Ztg. 1917, 115).**

Über die Herstellung besonders präparierter fester Fettstoffe für kosmetische, medizinische oder Schmierzwecke durch Behandlung von Stearin, Butter, Wachs, Walrat usw. mit Kalkhydrat und 13—15% Chlorschwefel in der Wärme während 1—2 Stunden siehe **D. R. P. 50 543** und **50 544.**

Eine weiche gleichmäßige Salbengrundlage erhält man durch Verrühren der heißen Auflösung von Oleinnatronseife in Glycerin bis zum Erkalten. **(D. R. P. 172 579.)**

Nach **D. R. P. 215 140** vermengt man zur Herstellung von Salbengrundlagen 40 Tl. Ölsäure, 20 Tl. Alkohol und 8 Tl. Kalilauge 1 : 1, fügt 100—200 Tl. Mineralöl hinzu und sodann so viel Ceresin, Wachs oder Paraffin mit oder ohne Wasser, daß man ein salbenartiges Produkt erhält. Auch Seifen lassen sich mit dieser Mischung von alkoholischer Ölseife und Mineralöl vereinigen. Man erhält so Emulsionen, die dadurch in konsistente salbenartige Körper übergeführt werden können, daß man Wasser zusetzt bzw. mit Ceresin vermischt; die sonst üblichen Mischungen gaben mit Wasser nur dickflüssige, wenig haltbare Emulsionen.

Zur Herstellung von Salbenersatzpräparaten, die Arzneistoffe unmittelbar zu übertragen vermögen und mit Spiritus oder Fetten leicht abwaschbar sind, Wasser gegenüber jedoch Beständigkeit zeigen und fest haften, behandelt man Harzsäuren mit halogenisierenden Mitteln, z. B. Laricinolsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, in Tetrachlorkohlenstoff mit Jod und Dreifachchlorjod in Eisessig, entfernt letzteren und das überschüssige Jod, destilliert soviel Tetrachlorkohlenstoff ab, bis eine zähe dunkelrotbraune Masse verbleibt, mischt sie mit $^1/_{10}$ ihres Gewichtes Nitrocellulose und löst das Ganze, enthaltend 25% Dijodlaricinolsäure und 2,5% Dinitrocellulose in 72,5% Ätheralkohol. **(D. R. P. Anm. St. 14 661, Kl. 120.)**

Nach **D. R. P. 242 301, Zusatz zu 236 254 [385]** erhält man Emulsionen aus wässerigen Seifenlösungen für pharmazeutische Zwecke, wenn man Seifen oder wasserlösliche Salze der reinen Fettsäuren, z. B. 1 Tl. ölsaures Ammoniak in 100 Tl. destilliertem Wasser löst und die Lösung mit Salz- oder Borsäure lackmusneutral stellt.

Über Salbengrundlagen berichtet ferner **Dahse in Seifens.-Ztg. 1919, 494.**

505. Mineralfett-(vaselin-)haltige Salbengrundlagen. Vasogen.

Zur Gewinnung einer zarten, von der Haut leicht resorbierbaren Salbe vermischt man flüssiges Vaselin mit der wässerigen Lösung des betreffenden Heilstoffes und setzt Cholesterin oder einen Wachsalkohol zu. **(Arellendorf und Kopp, Seifens.-Ztg. 1904, 800.)** Siehe auch das folgende Kapitel **[506].**

Zur Erhöhung der Wasseraufnahmefähigkeit von Vaselin setzt man ihm nach **Pharm. Zentrh. 1908, 587** die Alkohole des Walrats, chinesischen Wachses oder Bienenwachses zu.

Zur Gewinnung von Kerzen-, Salben-, Schmiermaterial u. dgl. erhitzt man nach **D. R. P. 186 917** Abkömmlinge aromatischer Basen (und zwar sind ebensowohl Säure- als auch Alkylderivate verwendbar) für sich allein oder im Gemenge mit Fetten und fettartigen Körpern, wodurch der Schmelzpunkt der letzteren wesentlich erhöht wird. Erhitzt man z. B. Vaselin vom

Schmelzpunkt 29° mit 10% Stearinsäureanilid, so erhält man eine unter dem Namen „Fetron" im Handel befindliche Salbengrundlage vom Schmelzpunkt 70°.

Nach **D. R. P. 193 599** erhält Vaselin nach 20—24stündigem Erhitzen auf 180° die Eigenschaft, in erheblicher Menge Wasser zu binden, wodurch es gut verstreichbar wird (wie Naphthalan) und für kosmetische und medizinische Zwecke besser verwendet werden kann als das unbehandelte Vaselin.

Zur Herstellung einer Salbengrundlage, die mehr als 100% Wasser aufzunehmen vermag, vermischt man nach **D. R. P. 243 661** 6 Tl. Paraffin vom Schmelzpunkt 64°, 3 Tl. flüssiges Paraffin und 2 Tl. Ölsäure durch Schlagen bis zur Homogenität und erhält so eine Masse, der man für 25 Tl. eine Lösung von beispielsweise 80 g Jodkalium in 100 g Wasser zusetzen kann, ohne daß Trennung eintritt. Die Salben sollen auch dann geruchlos bleiben, wenn das angewandte Arzneimittel selbst stark riecht und sollen die Haut nicht reizen. Eine solche aus 92% Mineralfett und 8% Wasser bestehende, parfümierte, mit Alkanin rosa gefärbte Salbe war unter dem Namen „Graciola" im Handel.

Zur Herstellung von Salben setzt man 600 Tl. angewärmtes Milchserum, in dem das wirksame Arzneimittel gelöst sein kann, allmählich einer Anreibung von 40 Tl. Vaselin und 20 Tl. Tragantpulver in 30 Tl. Spiritus zu und erhält so eine Serumsalbe, die wesentlich fester und zäher ist als Wassersalben gleichen Flüssigkeitsgehaltes, so daß man diesen Serumsalben bei gleicher Konsistenz mehr Flüssigkeit einzuverleiben vermag. Überdies ist das Milchserum seiner Zusammensetzung nach verwandt mit dem Serum der zu behandelnden Hautpartien, so daß beim Eintritt der Salbe kein osmotischer Gegendruck entsteht und die Haut die Salbe rasch absorbiert, ohne daß Fettigkeit oder Klebrigkeit zurückbleiben. Die Serumsalbe löst schließlich aus den tierischen Zellen nicht wie die Wassersalbe Salze und Nährstoffe heraus, so daß die Körperzellen im Wachstum befördert werden. **(D. R. P. 281 575.)**

Die beiden Kunstvaselinprodukte Merzalin, weiß und gelb, enthalten neben 10—12% Wasser und Mineralfett (Maschinenöl) rund 40 bzw. 44% mineralischer Bestandteile und sind aus diesem Grunde als Salbengrundlagen zu verwerfen. **(Apoth.-Ztg. 30, 305.)**

Um das Wasserbindungsvermögen des Vaselins zu steigern behandelt man es (und zwar 100 Tl.) nach **D. R. P. 197 662** bei etwa 100° mit 50 Tl. Chloratlösung, deren Salzgehalt 5% vom Vaselingewicht beträgt, unter Zusatz der berechneten Menge Schwefelsäure bis das Wasser verdampft ist und die Dämpfe nach Chloroxyden riechen. Man fügt dann 25 Tl. Wasser hinzu, kocht und setzt das Verfahren fort bis das Vaselin imstande ist, die dreifache Menge seines Gewichtes an Wasser zu binden. Dann zieht man die Lauge ab und wäscht das ei- bis goldgelbe Produkt mit Wasser aus. Die Chloratlösung kann nach einer Abänderung des Verfahrens durch andere oxydierende Stoffe, z. B. organische oder anorganische Superoxyde ersetzt werden. **(D. R. P. 205 428.)**

Als Salbengrundlage eignen sich nach **D. R. P. 301 665** die synthetischen öligen Kohlenwasserstoffe, die man durch Kondensation von Naphthalin und seinen Derivaten mit Aralkylhalogeniden in Gegenwart von Eisenkatalysatoren in der Wärme erhält.

Das unter dem Namen Vasogen (Abkürzung von Vaselinum oxygenatum) im Handel befindliche wertvolle Salbenpräparat wird durch teilweise Oxydation von Vaselinöl mittels komprimierten Sauerstoffes unter starkem Druck in der Wärme erhalten. Die gewonnenen Produkte reagieren, da man dem Öl von vornherein zur Erhaltung der Emulgierbarkeit etwas Ammoniak zusetzt, schwach alkalisch und behalten bei Aufbewahrung in luftdicht schließenden Gefäßen jahrelang die Fähigkeit sich mit Wasser zu emulgieren und auch Körper aufzunehmen, die selbst in Wasser unlöslich sind. **(Lohr, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 444.)**

Als Vasogenersatz, besonders zur Nachahmung des Vasogenum spissum, erwärmt man 100 Tl. flüssiges Paraffin oder Vaselinöl und 50 Tl. Olein mit je 25 Tl. Ammoniak und Spiritus und erhält ein klares, hellgelbes Öl, das sich mit Wasser haltbar emulgiert, klar mit Chloroform, Terpentinöl oder Kreosot mischt, Jod löst und im Gemenge mit Chloroform auch Campher zu lösen vermag. Aus Vaselin erhält man ebenso eine salbenartige, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare Masse, die dieselben Eigenschaften besitzt wie das flüssige Präparat. **(G. Roch, Pharm. Zentrh. 1900, 631.)**

Zur Herstellung eines Vasolimentes, das Salicylsäure u. dgl. klar löst, mischt man nach **Pharm. Ztg. 1908, 840** unter kräftigem Schütteln 7 Tl. 30proz. Ammoniak, 7 Tl. 91proz. Weingeist, 41,5 Tl. gelbes Vaselinöl und 41,5 Tl. Olein.

Es sei darauf hingewiesen, daß die äußere Anwendung von Vaselinöl als Ersatz für Olivenöl bei Einreibungen nicht unbedenklich ist, da Salben dieser Art in einzelnen beobachteten Fällen bedrohliche Vergiftungserscheinungen nach sich zogen. **(O. Salomon, Münch. med. Wochenschr. 1917, 511.)**

506. Wollfettsalben. Laneps. Kolloidales Wollfett.

Über die Verwendung des Lanolins und der Kakaobutter zur Herstellung kosmetischer Präparate siehe die Angaben von **F. A. Marsek** in **Amer. Perfum. 14, 162 u. 195.**

Von verschiedenen Seiten wird als beste und einzige Salbengrundlage eine Mischung von 60 Tl. weißem Vaselin und 40 Tl. Wollfett empfohlen, während die unter dem Namen „Fundal"

im Handel befindliche Salbengrundlage aus Wollfett mit 30% Vaselin und 6% Wasser besteht. **(C. Mannich** und **L. Schwedes, Apoth.-Ztg. 27, 795.)**

Auch die Salbengrundlage „Novitan" des Handels besteht nach Angaben von **Ch. Stoeber** aus einem Gemisch von Lanolin mit Vaselin. **(D. med. Wochenschr. 1922, 324.)**

Das Unguentum neutrale des B. A. V. besteht aus 15 Tl. Wollfett, 27,5 Tl. Ceresin und 57,7 Tl. Vaselinöl, denen man zur Herstellung einer wasserhaltigen Salbe 20% Wasser zusetzt. **(Apoth.-Ztg. 31, 143.)**

Nach **Pharm. Zentrh. 1911, 743** wird eine für kosmetische Zwecke geeignete Lanolinmischung erhalten aus 65 Tl. Wollfett, 20 Tl. Wasser und 13 Tl. flüssigem Paraffin.

Eine gute Hautcreme erhält man nach **Seifens.-Ztg. 1911, 1234** durch Verrühren eines geschmolzenen Gemenges von 1200 g Lanolin, 900 g Erdnußöl, 300 g gebleichtem Bienenwachs, 300 g Walrat und 800 g Vaselin mit 1700 g warmem, destilliertem Wasser; man parfümiert z. B. mit 30 g Geraniumöl, 10 g Bergamotteöl, 20 g Palmarosaöl und 10 g Moschustinktur.

Die Herstellung des für kosmetische Zwecke vielfach verwendeten „Lanesins" aus rohem Wollfett durch Oxydation mit übermangansaurem Kali oder Chlorkalk, Extraktion des Gemisches mit Alkohol zur Gewinnung eines weichen Fettes, mit Benzin oder Schwefelkohlenstoff zur Abscheidung der festeren und schließlich mit Äther zur Gewinnung einer wachsähnlichen Masse ist in **D. R. P. 42 172** beschrieben **[320]**.

Durch Behandlung von Wollfett mit Formaldehyd erhält man nach **D. R. P. 116 310** das „Lanoform", eine in heißem Zustande nach Formaldehyd riechende, zur Herstellung von Salben oder Seifen dienende Substanz, die einen wohltätigen Einfluß auf die Haut ausübt.

Zur Herstellung stark wasseraufnahmefähiger Salbengrundlagen verschmilzt man Vaselin mit etwa 1% des alkoholartigen Stoffes, den man erhält, wenn man die Wollfettalkohole mit Methyl- oder Äthylalkohol extrahiert. Das Vaselin vermag so 150—200% Wasser aufzunehmen, und liefert dementsprechend mit wässerigen Lösungen von Medikamenten oder kosmetischen Mitteln jahrelang haltbare Präparate. **(D. R. P. 167 849.)**

Eine derartige Wollfettsalbengrundlage, deren Wasserbindekraft durch Zusatz von Vaselin oder Fettstoffen bis über 1000% gesteigert werden kann, kommt in reiner Form oder mit Wasser oder mit Talkum gemischt als Valan in den Handel. **(Apoth.-Ztg. 1917, 228.)**

Eine Hautcreme, die, ohne unangenehm zu riechen, die desinfizierenden und antiseptischen Eigenschaften des Petroleums besitzt, stellt man nach **D. R. P. 241 565** her durch Erwärmen von Lanolin, das man längere Zeit auf 55—60° erhitzt hat, mit etwa 30% einer 10grädigen wässerigen Pottaschelösung, worauf man nach dem Erkalten 10% Petroleum zusetzt. Man erhält so eine vollkommen geruchlose, stets weich bleibende, in der Farbe unveränderliche Masse, die das Petroleum nicht abscheidet und von der Haut vollständig resorbiert wird.

Ein dem Wollfett chemisch nahestehendes steriles und wie Vaselin geschmeidiges Produkt erhält man durch Behandlung von Bienenwachs und Vaselinöl mit Acetal, wobei eine chemische Umsetzung der Wachsester, eine Umlagerung der Wachsalkohole in Öl und zugleich eine Reinigung der geschmolzenen Massen erzielt wird. Das als Adeps cerae bezeichnete Präparat nimmt unter Erwärmen und Kaltrühren bis zu 35% Wasser und beim weiteren Einreiben noch mehr Wasser auf, das die Masse dann härter macht. Setzt man nun abermals 5% Vaselinöl zu, so wird sie wieder geschmeidig und vermag wieder Wasser aufzunehmen. **(Apoth.-Ztg. 34, 220.)**

Durch Mischen oder Verschmelzen von Metacholesterin mit Fetten oder Ölen (z. B. mit 2% Vaselin) kann man deren Aufnahmefähigkeit für Wasser ganz bedeutend steigern und so Salben herstellen, die über 500% ihres Fettgehaltes an Wasser einschließen. **(D. R. P. 324 012.)** Nach dem Zusatzpatent braucht man das Cholesterinderivat nicht zu isolieren, sondern kann unmittelbar das Blut- oder Gehirnfett oder diejenigen tierischen Organbestandteile verwenden, die das Metacholesterin enthalten. **(D. R. P. 329 605.)** Man erhält das Metacholesterin vom Schmelzpunkt 140° aus Cholesterin durch Einwirkung gelinde wirkender Oxydationsmittel bzw. direkt aus Ochsenhirn oder Blutfett, die sehr cholesterinreich sind, durch Extraktion mit Lösungsmitteln und fraktionierte Aufarbeitung des Extraktes der zuerst Cholesterin und beim weiteren Einengen Metacholesterin ergibt. Die Eigenschaften des Präparates sind in **D. R. P. 318 900** und **318 901** beschrieben.

Nach **D. R. P. 335 603** erhält man ein Cholesterinderivat in wässerig kolloidaler Lösung aus dem nach **D. R. P. 318 900** erhaltbaren Metacholesterin durch längere Behandlung mit Wasser, evtl. bei Gegenwart eines flüchtigen organischen Lösungsmittels, das man dann verdunstet oder wegkocht.

Über die Wirkungsweise einer neuartigen, aus hochmolekularen Kohlenwasserstoffen zusammengesetzten Salbengrundlage, die unter dem Namen Laneps im Handel ist, wie Lanolin aussieht, bis zu 50% Wasser aufzunehmen vermag und keine Reizwirkung ausübt, siehe **Apoth.-Ztg. 31, 568,** ferner **Pharm. Ztg. 61, 744,** woselbst **Rapp** Vorschriften für die Herstellung gebräuchlicher Salben mit dieser neuen Grundlage mitteilt. Laneps wird aus dem durch Kondensation hochmolekularer aromatischer Kohlenwasserstoffe gewonnenen Lanepsöl bereitet. **(Glombitza, D. med. Wochenschr. 1917, 1427.)**

Zur Herstellung haltbarer kolloidaler Lösungen von Wollfett, Harz, Ricinusöl oder Phosphor behandelt man die Stoffe mit einem Lösungsmittel, das sie in krystalloidaler Hinsicht nicht nennenswert lösen kann, bei so hoher Temperatur, unter entsprechendem Überdruck und während so langer Dauer, daß eine kolloidale Lösung zustande kommt, die man dann bei normalem Druck durch eine Abkühlvorrichtung zur schnellen Abkühlung bringt, um sie im Normal-

zustande haltbar zu machen. Zur Erzielung einer geringeren Korngröße und besonders guter Haltbarkeit setzt man dem zu lösenden Stoff vor oder nach Überführung in den kolloidalen Zustand einen Schutzelektrolyten zu. Man erhitzt z. B. 1 Tl. gelben Phosphor und 1000 Tl. Wasser im Autoklaven unter Rühren auf 200° (15 Atm.) und zapft die kolloidale Lösung durch eine Kühlschlange ab. Ebenso arbeitet man, jedoch unter Zusatz von 0,018 Tl. Na_2CO_3 als Schutzkolloid, wenn man eine Lösung von 10 Tl. Wollfett in 90 Tl. Wasser herstellen will. **(D. R. P. 295 164.)**

Über Herstellung und Eigenschaft des kolloidalen Harzes siehe **W. Pollmann, Chem.-Ztg. 1920, 976.**

507. Fettfreie Salbengrundlagen. Glycerin- und Fettersatzsalben.

Die ersten Glycerinsalben oder -cremes verfertigte **Simon** aus Weizenstärke mit reinem Glycerin im Wasser- oder Dampfbade. 1 Tl. Stärke mit 7 Tl. Glycerin geben eine sehr weiche, mit 5 Tl. Glycerin eine dem Schweineschmalz ähnliche, mit 3—4 Tl. Glycerin eine steifere salbenartige Masse. **(Polyt. Notizbl. 1869, Nr. 14.)**

Zur möglichst feinen Verteilung der wirksamen Salbenbestandteile verreibt man diese mit Stärke, schlämmt das Gemenge mit Wasser an und bringt die Stärke zum Quellen, wodurch die Ingredienzien in ihre feinsten Teilchen gespalten und in der Masse verteilt werden. **(D. R. P. 265 541.)**

Zur Herstellung des „Glyconins", eines kosmetischen, die Luft abhaltenden, heilend wirkenden Präparates, emulgiert man 5 g Glycerin mit 4 g Eigelb. Das Mittel besitzt Honigkonsistenz, ist fettsalbenartig und unveränderlich an der Luft. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1869, 80.)**

Über Herstellung von Glycerintoilettencreme mit Tragant- statt Carragheenschleim siehe **M. Rehwald, Apoth.-Ztg. 28, 1078.**

Eine wasserfreie, lösliche Salbengrundlage wird nach **A. Stephan, Dermat. Zentr.-Bl., 14. Jahrg., Nr. 6,** hergestellt durch Verreiben von 3 g Tragant mit 5 g Spiritus und 50 g Glycerin; setzt man 60 Tl. dieser Mischung 30 Tl. einer Kaliseife und 10 Tl. Formaldehyd zu, so erhält man eine Salbe gegen Fußschweiß aus 90 Tl. der Salbengrundlage mit 10 Tl. weißem amerikanischem Vaselin und etwas Himbeerrot wird eine Lippenpomade erhalten, aus 15 Tl. Naphthol, 15 Tl. Kaliseife, 15 Tl. Spiritus und 100 Tl. der Salbengrundlage stellt man eine Krätzesalbe her. Aus 45 Tl. der Salbengrundlage, 48 Tl. 3 proz. Borsäurelösung, 2 Tl. Menthol gelöst in 5 Tl. Spiritus unter Zusatz von etwas Adrenalin wird eine Schnupfensalbe erhalten. Diadermin ist eine Hautcreme, die aus 85 Tl. Stearinsäure, 25 Tl. Salmiakgeist, 40 Tl. Wasser und 350 Tl. Glycerin besteht.

Nach **E. Richter** lassen sich in pharmazeutischen Präparaten große Mengen Glycerin ersparen, wenn man es durch die üblichen, aus Fettsäuren bereiteten Seifenpräparate, wie Sapokalinus, Liqu. Cresoli Saponat, ersetzt. **(Apoth.-Ztg. 30, 5451.)**

Über Glycerinersatzmittel für therapeutische und kosmetische Zwecke berichten ferner **A. Cantzler** und **A. Spitzgerber** in **D. Parfüm.-Ztg. 1917, 63.** Vgl. **[358].**

Über verschiedene während des Krieges notwendig gewordene Ersatzfette für Salben, z. B. Schweinefett aus Wollfett und festem oder flüssigem Paraffin oder Kunstlanolin aus 3 Tl. gelbem Wachs, 7 Tl. Paraffin und 90 Tl. Vaselin; ihre Herstellung und weitere Verarbeitung wird in **Pharm. Ztg. 61, 91, 92, 100** und in **Apoth.-Ztg. 31, 34** berichtet.

Über Herstellung einer Salbengrundlage für fettfreie Salben siehe **F. P. 454 742, [208].**

Zur Herstellung salbenartiger, gelatinöser Massen zu medizinischen, kosmetischen oder Genußzwecken, setzt man alkoholischen Celluloseacetatlösungen nach **D. R. P. 268 489** als Erweichungsmittel je nach dem Verwendungszweck verschiedene ätherische Öle, z. B. Gaultheriaöl oder Heliotropin (als Riechstoff), zu, die Lösungsvermögen für Acetylcellulose besitzen.

Lotional ist eine fettlose Salbe aus Zinkoxyd und voluminösem Aluminiumhydroxyd. **(Pharm. Ztg. 61, 658.)**

Nach **F. P. 392 478** hat die in Wasser lösliche Lactose die Eigenschaft, bei Gegenwart von Boraten, Salicylaten, Oleaten usw. mit Körpern, die sonst unlöslich sind, wasserlösliche Mischungen zu geben. So erhält man ein sonst unlösliches Toilettenmittel, das sich im Wasser klar löst, aus 20 g Veilchenwasser, 80 g sulforicinsaurem Ammoniak und 500 g Lactose. Eine antiseptische Seife wird ebenso hergestellt aus 20 g Phenol, 40 g Natriumsulforicinat in konzentriert wässeriger Lösung und 300 g Lactose.

Als Schmiermittel und Salbenersatz eignet sich ein evtl. sterilisiertes Gemisch neutraler milchsaurer Alkalisalze mit Talkum. An Stelle der Milchsäure können auch Glycerinsäure oder Glykolsäure Verwendung finden, deren Salze ebenfalls völlig neutral reagieren und hohe Aufnahmefähigkeit für Wasser besitzen. **(D. R. P. 298 627.)**

Eine zu Pasten, Salben, Waschmitteln, Putzmitteln und Kunstmassen verarbeitbare Mischung erhält man aus Modellierton und der konzentrierten Lösung von milchsaurem Alkali oder Ammoniumlactat. **(D. R. P. 325 868.)**

Als Salbengrundlage eignet sich auch Kieselsäuregallerte, die man durch Erstarrenlassen des aus Wasserglas mit überschüssiger Säure hergestellten Sols gewinnt. Man entfernt die löslichen Salze durch Auswaschen und verreibt die Brocken mit dem halben Gewicht Glycerin oder Glycinal, um ihm schließlich kosmetische oder Heilpräparate einzuverleiben. Die Salben sind in Tuben haltbar. **(Liesegang und Abelmann, Pharm. Zentrh. 60, 121.)**

Zur Bereitung adsorptionsfähiger Salben, Pasten, Gelees oder Cremes mischt man 100 g Kieselsäuregallerte, die 12% Kieselsäure enthält, mit 5 g Glycerin oder 10% Paraffin, Vaselin oder Perubalsam. **(D. R. P. 329 672.)**

508. Heilmittelsalben: Quecksilber, Edelmetallkolloide.

Zur Herstellung von tierische Eiweißstoffe und Quecksilbersalze enthaltenden Salben verreibt man die Salze zuerst mit den Fetten, und dann erst mit dem Eiweiß, so daß dieses die Quecksilbersalze nicht an sich zu binden vermag. **(D. R. P. 207 275.)**

Nach einer Beobachtung von **G. Fontes** vermag Schmalz, mit 5% Cholesterin und soviel Wasser als die Mischung aufnehmen kann, gemischt, die 30fache Menge Quecksilber aufzunehmen und in eine beständige graue Salbe überzuführen, die in dieser konzentrierten Form mit jenem Fett oder sogar mit Vaselin verdünnt werden kann. **(Zentr.-Bl. 1920, II, 787.)**

Cleminit besteht, und zwar in halbstarker Handelsform, aus einer wasserreichen, mit Lavendelöl parfümierten Salbengrundlage, die 10% Zinkoxyd, 5% weißes Quecksilberpräzipitat und 2% Stärke enthält. **(C. Mannich und S. Kroll, Apoth.-Ztg. 29, 81.)**

Zur Bereitung einer Schutzsalbe gegen syphilitische Ansteckung vermischt man 10 g aus Sublimat gefälltes Calomel, 10 g krystallisiertes Magnesiumchlorid, 7 g Bicarbonat, 0,15 g Thymol, 0,35 g Campher, 15 g Glycerolat von Stärke, 15 g Arachisöl, 20 g wasserfreies Lanolin und 25 g destilliertes Wasser. Das gefällte Calomel gibt dem Mittel völlige Zuverlässigkeit; die Pomade greift die Schleimhäute nicht an. **(Zentr.-Bl. 1919, IV, 29.)** — Vgl. **[476].**

Zur Herstellung von Salben, die anorganische Kolloide enthalten, vermischt man Metallsalzlösungen (oder Sulfide) mit Wollfett oder den aus ihm mit Alkalien erhaltbaren unverseifbaren Produkten und führt die Metallsalze durch Zusatz geeigneter Lösungen in Oxyde, Carbonate, basische Salze, Metalle oder auch freien Schwefel über. Die erhaltenen Salbenpräparate werden dann durch Wasch- oder Lösungsmittel von den entstandenen Nebenprodukten befreit. Sie enthalten die wirksamen Bestandteile in sehr feiner Verteilung. Man löst z. B. 1,5 Tl. Goldchlorid in 5 Tl. Wasser und 1,2 Tl. Natriumhydroxyd in 5 Tl. Wasser, fügt 8,5 Tl. erwärmtes Lanolin hinzu und reduziert das Goldchlorid z. B. mit Formaldehyd zu kolloidalem Gold. Man entfernt mit heißem Wasser alle Nebenprodukte und trocknet die blauviolette bis violettrote Salbe im Vakuum. Zur Gewinnung eines 10% Palladium als kolloidales Palladiumhydroxydul enthaltenden Wollfettes löst man 1,7 Tl. Palladochlorid (1 Tl. Palladium) in einer heißen Mischung von 2 Tl. Wasser und 1 Tl. rauchender Salzsäure und verreibt die kühle Lösung mit 9 Tl. schwach erwärmtem, weichem Wollfett in kleinen Portionen. Man fügt der rotbraunen Masse nun weiter ebenfalls in kleinen Anteilen unter ständigem Rühren eine Lösung von 2 Tl. calcinierter Soda in 4 Tl. Wasser bei und führt so das Chlorid in Palladiumhydroxydul über, wobei die freiwerdende Kohlensäure die dunklerwerdende Salbenmasse blasig auftreibt. Nach einigem Stehen und wiederholtem Verreiben der Masse entfernt man den Sodaüberschuß und das entstandene Kochsalz mit 50—60° warmem Wasser oder durch Umlösen aus dem 5—6fachen Volumen niedrig siedenden Petroläthers und erhält nach dem Trocknen im Vakuum bei 40—50° (nach der Wasserbehandlung) eine Salbe, die 13,2% kolloidales Palladiumhydroxydul enthält. **(D. R. P. 268 311.)**

Nach dem Zusatzpatent läßt sich das Verfahren auch auf die übrigen Metalle der Platingruppe: Rhodium, Iridium, Osmium und Ruthenium ausdehnen. Man arbeitet dann zur Herstellung eines 10% Rhodium als kolloidales Hydroxyd enthaltenden Salbenkörpers in der Weise, daß man die einem Teil Rhodiummetall entsprechende Menge des käuflichen Chlorides (2,71 Tl.) unter Zusatz von wenig konzentrierter Salzsäure (um die Löslichkeit zu erhöhen) in möglichst konzentriert wässeriger Lösung innig mit 9 Tl. schwach erwärmtem Wollfett verreibt, zur Erzeugung des kolloidalen Hydroxydes die nötige Menge konzentrierter Sodalösung in kleinen Anteilen zuknetet und die Salbenmasse nach einigem Stehen und Auswaschen mit Wasser vorsichtig trocknet, oder nach der im Hauptpatent beschriebenen Art durch Lösen in Petroläther und Fällen mit Alkohol in Produkte mit höherem Gehalt an kolloidalem Metallhydroxyd überführt. Der erhaltene orangegelbe Salbenkörper wird nach entsprechender Reinigung von allen Wollfett lösenden Flüssigkeiten als Organosol aufgenommen. Während das Rutheniumorganosol dunkelbraun, jenes des Osmiums schwarzbraun ist, zeigt der iridiumhaltige Salbenkörper je nach der Oxydationsstufe des Iridiums braune bzw. schmutzigblaue Färbung, wobei $Ir(OH)_3$ bei längerem Stehen an der Luft allmählich in blaues $Ir(OH)_4$ übergeht. **(D. R. P. 289 620.)**

Zur Herstellung haltbarer, bei gewöhnlicher Temperatur fester Präparate aus Organosolen und Fettkörpern löst man z. B. 1 Tl. des nach **D. R. P. 268 311** gewonnenen Organosols des Palladiumhydroxyduls mit 20% Palladium unter gelindem Erwärmen in einem Gemisch von 9 Tl. Palmin- und 1 Tl. Caprinäther, letzteren zur Erniedrigung des Schmelzpunktes und stellt das Ganze mit dem gleichen Gemisch auf den gewünschten Metallgehalt ein, also z. B. auf 10 Teile für eine Lösung mit 2% Palladiumgehalt. Das bei Zimmertemperatur fest werdende Lösungsmittel verhindert dann, wenn man ein Wollfettorganosol in einem derartigen Fett oder Fettgemisch, das sich bei gelinder Wärme verflüssigt, löst, ein Zusammenflocken der kolloidalen Metallteilchen, die so in dem festen Lösungsmittel fixiert und dadurch unbegrenzt haltbar werden. **(D. R. P. 284 819.)**

509. Heilmittelsalben mit vorwiegend anorganischen wirksamen Bestandteilen.

Nach **E. P. 19 868/1909** wird ein antiseptisch wirkendes kosmetisches Präparat hergestellt aus einem Gemisch von 6 Tl. Borsäure, 2 Tl. Acetanilid, je 1 Tl. Chininsulfat und Chininhydrochlorid mit 10 Tl. Kakaobutter.

Zur Herstellung von Borglycerinsalbe mischt man nach **Hager, S. 21,** 20 g Lanolin, 5 g Ölsäure, 5 g Glycerin, 5 g Borsäure und 65 g Vaselin.

Zur Herstellung einer heilkräftigen, antiseptischen Creme emulgiert man nach **Techn. Rundsch. 1910, 211** 10 g wasserfreies Lanolin, 50 g Olivenöl und 50 g essigsaure Tonerde und parfümiert das Produkt z. B. mit Haiko-Maiala. **[493.]**

Rinosalbe b steht aus einer harten, wachshaltigen Salbengrundlage, die neben Terpentin und Eigelb 1% Borsäure und 0,3% Salicylsäure enthält, jedoch kein Wismutsubgallat, wie in der Deklaration behauptet wird. **(C. Mannich und S. Kroll, Apoth.-Ztg. 29, 142.)**

Eine Krätzesalbe erhält man nach **R. Habermann** aus 300 Tl. Wasser, 80 Tl. Calciumcarbonat, 30 Tl. Zinkoxyd, 15 Tl. 2-Naphthol, 1,5 Tl. Soda und 60 Tl. Mollphorus. Letzteres ist ein Glycerinersatz **[359]** des Krieges. **(D. med. Wochenschr. 1917, 1141.)**

Die Zinkpaste Merz enthält 25% Zinkoxyd und Weizenstärke, 2% Wasser, 10% Talkum und 38% eines Mineralfettgemenges, dem in der Salicylzinkpasta noch 2% Salicylsäure zugesetzt sind. **(C. Mannich und B. Kather, Apoth.-Ztg. 30, 418 u. 419.)**

Parinolwachs enthält kein Wachs, sondern besteht aus 95,7% paraffin- oder walrathaltigem Cocosfett mit einem Zusatz von 2,8% Zinkoxyd und einem Gehalt von 1,4% Wasser. Fleurs d'Oxzoin, ein Teintmittel, ist eine glycerinhaltige Anreibung von Zinkoxyd mit Seifenmasse. **(S. Kroll, Apoth.-Ztg. 28, 1063.)**

Winters Heilsalbe Combustin enthält in 54% einer aus Vaselin und einem Wachs bereiteten Grundmasse 24% Stärke, 2% Wismutsubnitrat, 19% Zinkoxyd, 0,3% einer Aluminiumverbindung, etwas Borsäure und riecht nach Perubalsam. **(C. Mannich und B. Kather, Apoth.-Ztg. 30, 472.)**

Zur Herstellung solcher Salben verreibt man 1,15 Tl. Stärke mit 1 Tl. des zu verwendenden Heilmittels, z. B. Zinkoxyd oder Schwefel, innigst, schlämmt dann mit 3,85 Tl. Wasser an, setzt nach etwa einer Stunde je 7 Tl. Glycerin und Wasser zu und kocht das Ganze bis zur Homogenität auf, wodurch eine äußerst feine Verteilung der wirksamen Salbenbestandteile erreicht wird. **(D. R. P. 265 541.)**

Eine bei Hautausschlägen verwendbare Salbe besteht aus je 25 Tl. Zinkoxyd, venezianischem Talk, Bleiwasser und Glycerin. Meistens erhält diese Salbe auch noch einen Zusatz von Tannin. **(Jessner, Pharm. Zentrh. 1911, 813.)**

Nach **Techn. Rundsch. 1910, 706,** vgl. **1912, 172,** wird eine Lanolincreme von besonders guten kosmetischen Eigenschaften hergestellt durch inniges Verreiben des Lanolins mit etwa 10% des unter dem Namen Zinkperhydrol bzw. Ektogan im Handel befindlichen Zinksuperoxydes, das die guten Wirkungen der Zinksalbe mit jenen der sauerstoffabgebenden Mittel vereinigt. Die Herstellung der Perboratsalben beruht auf der Eigenschaft des Natriumperborates, sich mit glycerinfreien, schwer oder nicht verseifbaren Fetten zu einer haltbaren Salbe verreiben zu lassen. Am häufigsten gelangen Mischungen aus Lanolin oder Kakaobutter mit Vaselin und entwässertem, etwa 15proz. Perborat zur Verwendung.

Zur Herstellung der Jodkaliumsalbe, die allen Anforderungen des D. A. B. entspricht, soll nach **E. Zedler** reinster Schweineschmalz verwendet werden und man soll sie, um sie ständig rein weiß zu erhalten, im Keller aufbewahren. Siehe ferner über dasselbe Thema **J. Lorenzen, Schneider, Vasterling** und **G. Warnecke, Apoth.-Ztg. 29, 161 ff.**

Zur Herstellung schwefelhaltiger Fettsäurederivate, besonders für medizinische Zwecke, behandelt man z. B. 20 Tl. Ricinusöl wie bei der Türkischrotölgewinnung mit 66grädiger Schwefelsäure, wäscht das Produkt mit Kochsalzlösung aus, fügt 10 Tl. Ricinolsulfosäure, 5 Tl. konzentrierte Pottaschelösung und 5—10% des Ganzen Schwefel zu, erwärmt vorsichtig, läßt absitzen, abkühlen und trennt mechanisch von etwa ungelöstem Schwefel ab. **(D. R. P. 239 074.)** — Vgl. **[477] u. [383].**

Zur Krätzebehandlung für Erwachsene verwendet **R. Habermann** nach der in **D. med. Wochenschr. 42, 389** beschriebenen genau zu befolgenden Anwendungsweise eine Schwefelseifenemulsion, die mit 171 Tl. Wasser und 90 Tl. präzipitertem Schwefel, 30 Tl. medizinische Seife und 9 Tl. Lanolin emulgiert enthält.

Die Ceolinpräparate des Handels, denen bedeutende antiseptische Wirkung zugesprochen wird, enthalten fettsauere Cersalze, besonders Ceracetat, das Salben und kosmetischen Präparaten beigegeben wird. **(Chem. Ztg. 1922, 951.)**

510. Organische Zusätze zu Heilmittelsalben.

Zur Herstellung geruchloser Carbolsalbe mischt man Stearinsäure-, Palmitinsäure- oder Ölsäurechlorid nach **A. P. 938 614** mit Phenol und erhitzt nach Beendigung der heftigen Salzsäureentwicklung 3—4 Stunden auf 85—90°. Die geruchlosen, gewaschenen und getrockneten

Produkte bestehen aus den Phenylestern der Fettsäure und werden ihres relativ hohen Schmelzpunktes wegen (45—52°) mit Lanolin, Vaselin u. dgl. auf desinfizierend wirkende Salben verarbeitet.

In **Seifens.-Ztg. 1912, 5** bringt **H. Antony** eine Anzahl von Vorschriften zur Herstellung von Salben, Seifen, Haarwassern und Schuppenwassern mit Euresol (das ist Resorcinmonoacetat) als Grundlage. **[521.]**

In **Apoth.-Ztg. 1909, 578** beschreibt **K. Ebert** die Verwendung des Eucerins in der Salbentechnik und bringt Vorschriften zur Herstellung solcher Präparate.

Über die Verwendung des Anthrasols **[479]** als Bestandteil von Zinkpasten, Glycerinsalben, Streupulver, Haarwässern, Bäderzusätzen usw. siehe die Angaben in **Pharm. Zentrh. 1903, 311; 1904, 62, 443; 1906, 14; 1907, 92** und Rezepte in **Pharm. Zentrh. 1910, 113.**

Um Salicylsäure völlig fettlöslich zu machen, so daß sie von der Haut leicht aufgenommen wird, verreibt man die Säure in wässerig alkoholischer Lösung mit Fetron **[505]**, das ist ein Vaselin-Stearinsäureanilidgemenge unter Zusatz von etwas Lanolin. **(D. R. P. 173 789.)**

Adolan ist eine auf Vaselin als Grundlage aufgebaute Salbe, die 3,7% freie Salicylsäure, etwas mehr als 5% Methylsalicylat, ferner Campher, Menthol, Chloroform, Eucalyptusöl und Terpentinöl enthält. **(C. Mannich und S. Kroll, Apoth.-Ztg. 28, 1018.)**

Zur Herstellung von die Haut nicht reizenden Salicylsäureverbindungen, die leicht aufgenommen werden, läßt man Salicylsäureester mit freier Hydroxylgruppe, z. B. 352 Tl. Salicylsäureäthylester, bei 100° auf 608 Tl. Natriumoleat oder das Na-Salz einer anderen Fettsäure mit mehr als 12 Tl. Kohlenstoffatomen, bei Gegenwart von 153,5 Tl. Phosphoroxychlorid einwirken. Das Präparat eignet sich zur Herstellung von Salben. **(D. R. P. 206 056.)**

Zur Gewinnung salbenartiger oder gelatinöser Massen zu medizinischen, kosmetischen oder Genußzwecken mischt man eine Lösung von 1 Tl. acetonlöslicher Acetylcellulose in 4 Tl. Alkohol und 10 Tl. Wasser mit 1,5 Tl. z. B. Salicylsäuremethylester und erhält so nach dem Erkalten eine salbenförmige Gallerte, die sich auf der menschlichen Haut leicht verreiben läßt, bei Körperwärme schmilzt und in dem Maße, als das Gaultheriaöl von der Haut resorbiert wird, unter Bildung eines allmählich festwerdenden schützenden Überzuges erstarrt. **(D. R. P. 268 489.)**

Nach **D. R. P. 225 786** mischt man zur Herstellung arzneimittelhaltiger Kollodiumsalben eine Lösung von 28 g Kollodiumwolle in 200 g Äther und 800 g Alkohol mit 140 g Salicylsäure und verreibt die erhaltene Flüssigkeit allmählich mit 400 g Vaselin. Die Salben werden unter Fettverschluß aufbewahrt.

Nach **Schnabel, Apoth.-Ztg. 1909, 959** erhält man Salicylvaselinsalbe durch Verrühren eines Gemenges von 38 Tl. destilliertem Olein, 38 Tl. flüssigem Paraffinöl und 3,8 Tl. 25proz. Ammoniak mit einer Lösung von 10,2 Tl. Salicylsäure in 10,2 Tl. absolutem Alkohol.

Neuerdings wird der Propylester der p-Aminobenzoesäure („Propäsin") als lösliches Anästhetikum in den Handel gebracht und dient als Zusatzmittel zu kosmetischen Präparaten, denen es die Eigenschaft verleiht, auf kurze Zeit jedes Schmerzgefühl der Haut zu beseitigen. Das Präparat hat den Vorteil, nicht nur in Alkohol, sondern auch in den in der Kosmetik und Seifenindustrie verwendeten Fetten und Ölen, z. B. in Mandel- oder Olivenöl, löslich zu sein. Nach **Seifens.-Ztg. 1913, 285** stellt man eine fettfreie Propäsincreme her aus 40 g Stearin, 4 g Pottasche, 320 g destilliertem Wasser oder Rosenwasser und einer Lösung von 20 g Propäsin in 70 g Glycerin oder in etwa 100 g Alkohol. Man parfümiert die Creme mit je 1 g Rose von Schiras und Geraniumöl und 0,1 g Ylangöl und füllt sie in Milchglastöpfe. In der Originalarbeit finden sich weitere Vorschriften zur Gewinnung einer Propäsinseife und zur Verwendung des Präparates bei Herstellung von Mund- und Zahnwässern, Rasiermitteln usw. Besonders als Zusatz zu Rasierseifen dürfte das Mittel sich bewähren, da es das Schmerzgefühl wunder oder geschnittener Hautstellen beseitigt. Vgl. **[480].**

Nach einem Referat in der **Pharm. Zentrh. 1910, 524** wird eine antiseptische Salbe hergestellt durch Verschmelzen von 188 g Antipyrin, 110 g Resorcin und 180 g Terpinhydrat bei 125° im Ölbade. Die nach dem Erkalten glasartig erstarrte Masse löst man in 2 Tl. Glycerin. Die Salbe wirkt antiseptisch, schmerz- und blutstillend, ist reizlos und läßt sich, da sie fettfrei ist, mit Wasser leicht entfernen.

Mund- und Haarwässer, die durch Eucupin-(Isoamylhydrocupreinbichlorhydrat-)zusatz die Mundbakterien vernichten bzw. vom Haarboden gut aufgesaugt werden, bestehen nach **D. R. P. 336 286** aus einem Gemisch von z. B. 1 g Isoamylhydrocupreinbichlorhydrat (Eucupin) und 0,2 g Natriumcarbonat, das die freie dispergierte Base in Freiheit setzt. **(D. R. P. 336 286.)**

Eine Schutzcreme gegen Infektion beim geschlechtlichen Verkehr besteht nach **Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharm. 1911, 182** aus Vaselin und Perubalsam.

Die Wirkungsweise der Schneebrillen und Gletscherbrandsalben beruht auf der Eigenschaft von ihnen einverleibten Stoffen chemisch wirksame Strahlen zu absorbieren. Während unter den Gläsern das Uviol- und Euphosglas **(Bd. I [499])** sich bewährt haben, sind die Salben, z. B. das Lichtmitin, nur wirksam, wenn man ihnen chemische Stoffe zusetzt, die auch in dünner Schicht jene Wirkung besitzen. Nach Untersuchungen von **C. Mannich** zeigt Äsculin das beste Absorptionsvermögen für Ultralicht, ebenso gut geeignet ist das Chinin, jedoch nicht als Hydrochlorid (in dieser Form ist es im Lichtmitin vorhanden), sondern als Bisulfat und dann auch nur, wenn diese Stoffe in der Salbe in feinstverteilter Form vorliegen. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 2268.)**

511. Fett-(seife-)haltige Hautcremepräparate.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 868** kann man die Hautverbesserungsmittel (Hautcremes) je nach ihrer Zusammensetzung einteilen in modifizierte Coldcremes, Gelees, Caseincremes und Natriumstearatcremes.

Die Grundlage der modifizierten Coldcremes bilden tierische und pflanzliche Fette, Paraffin, Kakaobutter und Lanolin. Als antiseptisch wirkende Bestandteile werden gewöhnlich Borax und Borsäure verwendet, geschönt werden sie durch Zinkoxyd, Wismutoxychlorid oder Benzoetinktur, rot gefärbt mit Carminlösung oder Alkannin, lila durch eine Spur Methylviolett und schließlich wird nach Geschmack parfümiert. Der Zusatz von Wasserstoff- oder Zinksuperoxyd, Natriumperborat oder dgl. sauerstoffabgebenden Mitteln dürfte wegen der leichten Zersetzbarkeit der Peroxyde [455] keinen Zweck haben. Beispiele für eine modifizierte Coldcreme: 600 Tl. weißes Bienenwachs, 600 Tl. Walrat, 1800 Tl. Lanolin, 4200 Tl. fettes Mandelöl, 2800 Tl. Wasser, 50 Tl. Borax. (Weitere 8 Beispiele in der Originalarbeit **Seifens.-Ztg. 1911, 868.**)

Hautcreme: Man schmilzt 1200 g Adeps lanae, 900 g Erdnußöl, 300 g gebleichtes Bienenwachs, 300 g Walrat und 800 g Vaselin zusammen, gibt unter Rühren 1700 g warmes destilliertes Wasser dazu und verreibt die Masse so lange, bis sie zu einer gleichmäßigen Creme erstarrt ist. Evtl. wird mit dem Wasser etwas Glycerin zugegeben. Parfümiert wird die Masse mit 30 g Geraniumöl, 10 g Bergamotteöl, 20 g Palmarosaöl und 10 g Moschustinktur. (**Seifens.-Ztg. 1911, 1234.**)

Ein aus wasserhaltigem Wollfett und etwas Rosmarinöl bestehendes kosmetisches Hautpräparat kommt unter dem Namen Viljacreme in den Handel.

Campher-Coldcream: 28,4 g Wachs, weiß und 28,4 g Walrat werden zusammengeschmolzen, worauf man 226,8 g Mandelöl, in dem vorher bei gelinder Erwärmung 28,4 g Campher gelöst wurden, zugibt. Schließlich werden 7,1 g feingepulvertes Borax, gelöst in 141,8 g Rosenwasser, hinzugefügt, man rührt die Masse ununterbrochen bis zum Erkalten und parfümiert mit 10 Tropfen Rosenöl. (**Seifens.-Ztg. 1908, 441.**)

Gurken-Coldcream: 1 kg fettes Mandelöl, 60 g grünes Öl, 1 kg Gurkensaft, je 60 g Wachs und Walrat, 120 g Gurkenessenz. Die Gurken werden in einer Presse ausgepreßt, der Saft wird einmal aufgekocht und abgeschäumt, rasch abgekühlt und filtriert. Nach **Südd. Apoth.-Ztg. 1912, 768 d. Pharm. Zentrh.** stellt man Gurken-Coldcream wie folgt her: Die Gurken werden möglichst dünnblättrig geschnitten und in Olivenöl gelegt. Nach 24 Stunden seiht man das Öl ab, und erwärmt es auf dem Wasserbade, jedoch nur so lange, als 125 g Walrat und 100 g weißes Wachs in 600 g des Gurkenöles zum Zergehen benötigen. Die Mischung wird nun in einen Tiegel gegossen, zum Schmelzen erwärmt und unter fortwährendem Rühren mit einer Mischung von 190 Gurkensaft und 20 g Sprit vermengt.

Die Herstellung ähnlicher Präparate beschreibt **Hirzel** in seinem eingangs zitierten Buche. Beispiele:

Rosen-Coldcream: Man schmilzt in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade 60 g weißes Wachs und 60 g Walrat, fügt 1 kg fettes Mandelöl hinzu und erwärmt unter Umrühren so lange, bis die Substanzen sich gleichmäßig gemischt haben. Nun wird unter fortwährendem Rühren 1 kg erwärmtes Rosenwasser zugegossen und innig vermischt; schließlich fügt man 5 g Rosenöl bei. Die Pomade wird noch flüssig in Tiegel abgegossen. In gleicher Weise wird Mandel-Coldcream erzeugt, nur nimmt man zum Parfümieren Bittermandelöl statt Rosenöl.

Glycerincreme: 24 g Walrat und 8 g weißes Wachs (im Sommer 12 g) werden im Wasserbade zusammengeschmolzen und hierauf 100 g frisch gepreßtes fettes Mandelöl zugemischt, worauf man 75 g Rosenwasser (etwas angewärmt) und 60 g Glycerin einrührt und die Mischung unter ständigem Umrühren erkalten läßt. Schließlich wird mit 24 Tropfen Rosenöl oder einem anderen Blumengeruch parfümiert.

Amandine: 240 g einfacher Sirup (3 Tl. guter Hutzucker auf 1 Tl. Aqua dest.) wird zuerst mit 60 g Mandelseifencreme so lange gearbeitet, bis eine gleichmäßige Masse entstanden ist, worauf man vorsichtig unter fortwährendem Umrühren 7 kg feinstes fettes Mandelöl, dem man 60 g Bittermandel-, 60 g Bergamotte- und 30 g Gewürznelkenöl zugesetzt hat, zutropfen läßt.

Veilchen-Coldcream: 1 kg Huile antique von Veilchen, 1 kg Veilchenwasser, 60 g Wachs, 60 g Walrat, 10 Tropfen Bittermandelöl.

Als Ersatzmittel für Coldcream eignet sich eine Mischung von 3 Tl. Agar, 15 Tl. Stearinsäure, 10 Tl. Soda, 15 Tl. Theobromil, 10 Tl. Alkohol, 5 Tl. Campher und 250 Tl. Wasser (Campherschnee).— Vgl. [518].

Busencreme Alabaster besteht, wie ähnliche Schwindelpräparate, im wesentlichen aus Paraffinsalbe, Wachs, Fett, Perubalsam und Salicylsäuremethylester. (**Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1916, 289.**)

Auroracreme besteht aus einer mit 25% Wasser versetzten Wollfettsalbe mit etwas Borsäure, Perubalsam und ätherischem Öl als Beimengung. (**G. Leemhuis, Apoth.-Ztg. 28, 110.**)

Eine glycerinfreie Hautcreme wird nach **Pharm. Ztg. 1910, 619** erhalten aus einer 2proz. wässerigen Agar-Agarlösung, 10 g Soda, 15 g Stearinsäure, 15 g Kakaobutter und 10 g 90proz. Spiritus in 100 ccm Wasser. Man schlägt die erhitzte Masse mit einem Schaumschläger bis zum Erkalten und parfümiert.

Nach **Issleib, Pharm. Ztg. 1908, 854 u. 865** ist ein Gemenge von hochschmelzendem Ceresin und gebleichtem Karnaubawachs, das unter dem Namen „Cearin“ im Handel ist, durch seine

wasserbindenden Eigenschaften ausgezeichnet und deshalb besonders als Grundlage von Hautcremes geeignet. Ein Gemenge von 200 g Cearin und 600 g fettem Mandelöl ist z. B. befähigt 250 g destilliertes Wasser zu binden (Cearin-Coldcreme).

Nach **Parfümeur, Berlin,** erhält man „Creme de Ninon de L'Enclos" aus 750 Tl. geschälten und geriebenen Mandeln, 450 Tl. Alkohol, 50 Tl. Walrat, 50 Tl. Campher, 60 Tl. weißem Wachs, 120 Tl. süßem Mandelöl und 1200 Tl. einer wässerigen Riechstoffmischung. Eine ähnliche englische Hautpomade wird aus 15 Tl. Walrat, 45 Tl. weißem Wachs, 49 Tl. süßem Mandelöl, 10 Tropfen Rosenöl und 20 Tropfen Lavendelöl hergestellt. Floreozon, Creme de Beauté hygiénique, ist eine parfümierte weiße Creme aus 72% Glycerin, 14% Ammoniakseife und 134% Wasser.

Boroglycerin-Lanolincreme: 40 g Lanolin, 15 g Olivenöl, 2 g weißes Ceresin und 8 g weißes Vaselinöl (Paraffinum liquidum) zusammenschmelzen, eine Lösung von 4 g Borsäure und 1 g Borax in 15 g Wasser zugeben und schließlich mit 5 g Glycerin, 10 g Orangenblütenwasser, 2 Tropfen Geraniumöl und 10 Tropfen Ylang-Ylangöl Triple extrait unter fortwährendem Rühren versetzen. **(Seifens.-Ztg. 1908, 27.)**

512. Emulsine, Gelees, Pasten, Camphereis usw.

Die Emulsinpräparate sind parfümierte Seifen mit oder ohne verschiedene Zusätze. Beispiele:

Olivine: 30 g gepulvertes Gummi arabicum und 180 g Honig werden bis zur vollständigen Mischung miteinander verrieben, worauf man Eidotter von 5 Eiern und 100 g weiße weiche Seife zufügt. Sodann mischt man 1 kg Olivenöl mit 30 g grünem Öl, 30 g Bergamotteöl, 30 g Limonöl, 15 g Nelkenöl, 2 g Thymianöl und 6 g Zimtcassieöl. Diese Ölmischung läßt man äußerst vorsichtig der Honigmischung unter unaufhörlichem Rühren zufließen und verarbeitet alles zu einer homogenen Masse.

Veilchenemulsine: 30 g Seifencreme, 45 g Veilchensirup, bestes Veilchenöl.

Jasminemulsine: 30 g Seifencreme, 45 g einfacher Sirup, 500 g fettes Mandelöl, einige Tropfen bestes Jasminöl.

Die Gelees haben als Grundlage ein verdickendes Prinzip (Gelatine, Hausenblase, Quittenschleim, Tragant oder Stärke), sie sind meist frei von Fett und sollen beim Gebrauch in die Haut verrieben werden. Diese Produkte nach Art der Glyceringelees und Gurkencremes müssen völlig klar sein, eine Filtration der heißen Lösungen ist demnach unumgänglich nötig. Die antiseptischen Mittel, die Verwendung finden, sind dieselben wie bei den modifizierten Coldcremes. Gefärbt werden die Gelees zuweilen mit einer Spur Fluorescein. Ein Zusatz von Menthol erzeugt kühlende Wirkung, Kaliumchlorat und Salmiak bleichen, Calendula- und Benzoetinktur äußern Heilwirkungen. Beispiel: Glyceringelee wird erhalten aus 100 Tl. Gelatine, die man in 2400 Tl. dreifachem Orangenblütenwasser nach 12stündigem Quellen warm löst, 1200 Tl. Glycerin und 1200 Tl. Boroglycerin hinzufügt. Eine stark desinfizierend wirkende Glycerincreme wird hergestellt durch Verkleistern von 10,6 g Stärke mit 392 Tl. Wasser, Hinzufügen von 3,5 g Borsäure und 0,9 g Carbolsäure, 168 g Glycerin und Parfüm nach Wunsch. Weitere Vorschriften über Quitten-, Cydonia-, Carragheen-, Opal-, Hazomacreme usw. in der Originalarbeit **Seifens.-Ztg. 1911, 368.**

Beispiele: Glyceringelee: 120 g weiße weiche Seife, 200 g reines Glycerin, im Sommer $1^1/_2$ kg, im Winter 2 kg fettes Mandelöl, 8 g Thymianöl. Die Seife wird mit dem Glycerin vermischt und das Öl unter ganz langsamem Zutropfen mit dieser Mischung verarbeitet.

Mandelpaste: 750 g geschälte und gestoßene bittere Mandeln werden mit $^1/_2$ l Rosenwasser in einer Pfanne unter fortwährendem Umrühren gleichmäßig erwärmt, bis sie zu einer völlig teigartigen Masse zerkocht sind. Es ist zu beachten, daß die Masse nicht anbrennt; auch soll der Arbeiter möglichst das Einatmen der sich entwickelnden Dämpfe vermeiden, da während der Operation ziemlich viel Blausäure abgespalten wird. Wenn die Mandeln beinahe zerkocht sind, fügt man ihnen weiter $^1/_2$ l Rosenwasser zu, bringt den Teig in einen Mörser, zerreibt ihn mit dem Pistill und setzt schließlich 500 g Weingeist (85%) zu. Parfümiert wird mit 100 g Bergamotteöl. Vor dem Abfüllen wird die Masse noch durch ein feines Sieb getrieben.

Mandelpaste nach Reveil: Sorgfältig geschälte und bittere Mandeln werden in einer Reibmaschine fein zerrieben, mit Rosenwasser übergossen und erhitzt. Ist die Paste gekocht, so muß sie fest erscheinen. Man verdünnt sie nun mit der entsprechenden Menge Weingeist, treibt sie durch ein Haarsieb und parfümiert schließlich. Creme de Beauté ist eine Emulsion aus bitteren und süßen Mandeln.

Honig-Mandelpaste: Eidotter von 8 Eiern und 500 g Honig werden zusammengerieben und allmählich mit 500 g fettem Mandelöl verarbeitet, worauf man 250 g geschälte und gestoßene bittere Mandeln zufügt und mit je 8 g Bergamotte- und Nelkenöl parfümiert.

Campherpaste: $^1/_2$ kg fettes Mandelöl, $^1/_4$ kg gereinigtes Schweinefett, je 60 g Wachs, Walrat und Campher. Eine Camphermilch benannte Fettölemulsion besteht aus 150 Tl. Wasser, 2 Tl. Campher, 20 Tl. Cottonöl, 10 Tl. Oleinsäure und 5 Tl. Ammoniakspiritus.

Rosen-Blumen-Cosmétique: 3000 g Grundfett, 400 g Rosenpomade Nr. 30, 8 g Orgéol, 1 g künstliches Rosenöl, 2 g Geraniumöl, 1 g Bergamotteöl, 1 g Guajakholzöl, 2 g Palmarosaöl. **(Seifens.-Ztg. 1915, 702.)**

Glycerinbalsam: Je 30 g weißes Wachs und Walrat, 250 g fettes Mandelöl, 60 g Glycerin, 2 g Rosenöl. Melantina - Hautpflegemittel ist ein ähnlich bereiteter Glycerin-Honigbalsam. **(Pharm. Ztg. 1916, 509.)**

Camphereis: 1 kg fettes Mandelöl, 1 kg Rosenwasser, 60 g Wachs, 60 g Walrat, 120 g Campher, 8 g Rosmarinöl.

513. Fettarme (-freie) Hautcremepräparate.

In **Seifens.-Ztg. 1913, 10** veröffentlicht **H. Maçon** einige Vorschriften zur Herstellung fester, fettfreier Hautcremesorten, die den Vorteil haben, konsistenter zu sein als die weichen Cremesorten und die Haut nicht fettig machen. Die Präparate sollen die Konsistenz einer festen Butter haben und gut und vollkommen in die Haut einreibbar sein, ohne sie zu röten oder sonstwie anzugreifen. Ihre Grundlage besteht wie bei den weichen Cremes aus Stearin, wobei jedoch zu beachten ist, daß das geeignete Alkali im Verhältnis zur Stearinmenge um so festigender auf die Hautcreme einwirkt, je mehr man von ihm anwendet. Im Gegensatz zu den weichen Cremes muß auch bei diesen festen, fettfreien Präparaten die Menge des zugesetzten destillierten Wassers geringer sein.

Man verfährt zur Herstellung dieser Produkte in der Weise, daß man 490 Tl. Stearin in einem geräumigen Kessel schmilzt und bei 70° eine Lösung von 73 Tl. gereinigter Pottasche in 1350 Tl. destilliertem Wasser unter Zusatz von 450 Tl. Glycerin und 30 Tl. Sprit vorsichtig zufließen läßt. Wenn die Kohlensäureentwicklung beendet ist, setzt man ein Gemenge von 150 Tl. Zinkweiß, 8 Tl. Glycerin und 150 Tl. destilliertem Wasser zu, erwärmt die Masse nochmals auf 60—70° und erhält, wenn man bis zum Erkalten weiterrührt, eine glatte, sämige Creme, die entsprechend parfümiert wird. Je nach Wunsch kann man diesen Cremearten auch medikamentöse Zusätze beimischen, so z. B. einen Absud der Hamamelisblätter in Wasser oder Alkohol, wodurch die Creme die Eigenschaft erhält, das Aufspringen der Haut zu verhindern. Weitere Vorschriften z. B. in **Jahrg. 1911, 677.**

Caseincremes enthalten als Grundlage das aus der Milch gefällte Casein, das durch Zusatz kleiner Mengen von Fetten oder Ölen vor dem Einschrumpfen bewahrt wird. Sonstige Beimengungen wie bei den Gelees und modifizierten Coldcremes. Beispiel: 840 g Casein, 88 g Borsäure, Carminlösung und Parfüm nach Bedarf werden verrieben und zum Schluß 44 g Kakaobutter eingerührt. Gesichtscreme Trilby besteht aus einem Gemenge von Schmalz, Walrat, Pflanzenöl, Wasser und vermutlich Casein als Bindemittel.

Als Grundmasse für fettfreie Hautcreme und Schminke kann auch Seetangextrakt bzw. ein Norginpräparat dienen. **(R. Scherer.)**

Das Hautcosmeticum Zuckooh - Creme besteht aus 12,1% weißem Wachs, das mit Stärke und Gelatine in 52,67% Wasser emulgiert ist. **(E. Richter, Apoth.-Ztg. 1909, 877.)**

Die Grundlage der Natriumstearatcremes bildet das stearinsaure Natron (Hauptbestandteil der gewöhnlichen Seife), das aus Stearinsäure unter der Einwirkung von Soda abgeschieden wird. Diese Cremes enthalten stets Glycerin, Tragant, Agar u. dgl. um das Eintrocknen zu verhüten (denselben Zweck erreicht man auch durch Hinzufügen von etwas Fett), Wasserstoffsuperoxyd oder Borax kommen zuweilen als Desinfektionsmittel vor. Beispiel (Chicago Creme): 15,6 Tl. Stearinsäure, 10,1 Tl. calcinierte Soda, 28 Tl. Glycerin, 2 Tl. Borax werden auf dem Wasserbade gelöst, worauf man in die erkaltete Mischung das in 28 Tl. Spiritus gelöste Parfüm (1,0 Tl. Ylang-Ylangöl, 0,3 Tl. Heliotropin, 0,3 Tl. Otto of Rose) mit dem Eierschläger einschlägt. Weitere Beispiele: Hamamelis-, Stanislaus-, Caldewell's-, Peroxyd-, Rollingcreme siehe **Seifens.-Ztg. 1911, S. 420** u. **444.**

Zur Herstellung von Hazelineschnee, eines hervorragenden Cosmeticums, verrührt man während 1 Stunde 60 Tl. geschmolzene Stearinsäure, eine konzentrierte wässerige Lösung von 9 Tl. Soda und 7 Tl. Glycerin im Wasserbade, füllt die Masse mit destilliertem Wasser auf 300 Tl. auf, fügt 300 Tl. Aqu. Hamamelid. dest. hinzu und erwärmt möglichst kurze Zeit bis die Masse gleichmäßig ist und sich in einem warmen Mörser zu Schaum schlagen läßt. Nach 12 Stunden schlägt man das Präparat noch einmal mit dem Schaumbesen durch. Das Hamameliswasser erhält man aus 1 kg Hamamelisrinde durch 24stündige Maceration mit 2 l Wasser, folgendes Abdestillieren von 850 ccm der Flüssigkeit und Zufügung von 150 ccm 95proz. Weingeist. **(E. Tschirch, Chem.-Ztg. 1921, 488.)**

Nach **F. P. 455 189** erhält man ein nicht fettendes Cosmeticum durch mehrstündiges Verkochen von 6 Tl. Talg oder Stearin, 28 Tl. Cocosöl, 13 Tl. Ricinusöl, 3 Tl. Zuckersirup und 18 Tl. Natronlauge.

Oder man stellt eine solche Hautcreme, die, ohne zu fetten und ohne einen Belag zu hinterlassen, von der Haut völlig aufgenommen wird, nach **Apoth.-Ztg. 1912** her aus 10 g Stearinsäure, 1 g Kakaobutter, je 4 g calcinierter Soda und Borax, 8 ccm Glycerin, 6 ccm Alkohol, 80 ccm destilliertem Wasser, 1 Tropfen Bittermandelöl und 5 Tropfen Rosenöl. Durch Zusatz von Ricinusöl wird die Masse durchsichtig, als bleichendes Mittel kann man ihr Wasserstoffsuperoxyd beigeben.

Nach **E. Richter, Apoth.-Ztg. 1909, 827** wird ein Kalodermaersatz, der im Städtischen Krankenhause zu Frankfurt a. M. eingeführt ist, hergestellt durch Lösen von 15 g 2 Stunden lang in 180 ccm Wasser gequellter Gelatine in 600 g Glycerin auf dem Wasserbade. Man vermischt

mit einer Lösung von 50 g Honig in 100 ccm warmem Wasser, filtriert und parfümiert mit 10 g Maiglöckchenextrakt.

Ein kalodermaartiges Produkt erhält man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 115** auch aus einem warmen Gemenge von 600 Tl. Glycerin, 100 Tl. Honig und 25 Tl. in 275 Tl. Wasser zuerst gequellter und dann gelöster Gelatine, parfümiert wird mit etwas künstlichem Rosenöl. Ein ähnliches Produkt soll man auch aus fester Kaliseife, Glycerin und Zucker erhalten können.

Iriscreme erhält man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 248** durch Vermischen der durchscheinenden Masse, die man beim Erwärmen von 160 g Weizenmehl, 80 g destilliertem Wasser, 10 g Borax und 800 g chemisch reinem Glycerin auf dem Wasserbade erhält, mit 120 g Zinkweiß (Grünsiegel) und 20 g Edelweißtalkum. Parfümiert wird mit Ylangöl, Mayotte, Bergamotteöl und etwas synthetischem Geraniumöl.

Creme Simon besteht nach **E. Bödtcker, Chem.-Ztg. 1912, 105** aus einem Brei von Glycerin, Zinkoxyd und Stärkemehl, der z. B. mit Trèfle-quatre-feuilles parfümiert ist.

Die Creme Venus carnis besteht nach **L. Schwedes** aus einer salbenartigen parfümierten Masse von 50% Glycerin, 15% stearinsaurem Natron und 35% Wasser. **(Apoth.-Ztg. 27, 289.)**

Hekoderma ist eine Pflanzenschleimhautcreme, der an Stelle von Glycerin verseifte Fette zugesetzt sind.

Schleichs Hautcreme besteht aus 50 g Ceral Schleich (100 g reines gelbes Wachs im Wasserbade schmelzen, tropfenweise 8 g Salmiakgeist (10%) zusetzen, langsam unter fortwährendem Rühren 150 g steriles Wasser zufügen, bis eine cholesterinartige Masse entsteht), 50 g gelbem Vaselin, 10 g Zinkoxyd, 5 Tropfen Rosenöl und 2 Tropfen 1 proz. Eosinlösung. **(Seifens.-Ztg. 1902.)**

Glyceringelee bereitet man durch Mischen einer Lösung von 15 Tl. Leim in 420 Tl. destilliertem Wasser mit 80 Tl. Borglycerin.

In **Seifens.-Ztg. 1912, 692** u. **717** finden sich Mitteilungen über wasserlösliche Toilettencremes und Vorschriften zu ihrer Herstellung. So stellt man beispielsweise das Unguentum solubile von **A. Stephan** her durch Vermischen einer geseihten Lösung von 30 g Tragant in 420 g destilliertem Wasser mit 500 g Glycerin und 50 g Sprit. Die innig verrührte Masse kann nachträglich pro Kilogramm mit 10—20 g eines Riechmittelgemenges parfümiert werden, z. B. einer Mischung von 100 g Maiglöckchenblütenöl, 5 g Rose alpine und 40 g Terpineol. Zu unterscheiden von diesen wohl in die Poren der Haut eindringenden, nicht aber deckenden Cremes sind jene, die durch einen Gehalt an Zinkweiß befähigt sind, die Haut mit einer undurchsichtigen, schützenden Hülle zu bedecken. Man stellt eine solche Liliencreme her aus 100 g Tragant, 400 g Sprit, 10 kg Orangenblütenwasser und einem innigen Gemenge von 2100 g Zinkoxyd und 2100 g Glycerin. Im Original finden sich außerdem noch Vorschriften zur Herstellung von borsäurehaltigen Hautschutzcremes und Lippenpomaden.

Als Ersatz für den wasserlöslichen Hautfirnis Gelanth wird eine Mischung von 2 Tl. Salep, 2 Tl. Spiritus, 5 Tl. weißem Vaselin, 10 Tl. Zinkoxyd, 0,1 Tl. Thymol und 100 Tl. Wasser empfohlen. **(P. G. Unna, Apoth.-Ztg. 1917, 175.)**

514. Hautschutz-(Frost-, Nasenröte-)salbe; Lippenpomade; Massierhilfsmittel.

Eine Anzahl zur Entfernung von Hautröte dienenden kosmetischen Präparaten ist in **D. Parfüm.-Ztg. 5, 229** zusammengestellt.

Die Beseitigung der Hautrötungen beschreibt **O. Bartel** in **D. Parf.-Ztg. 1919, 229.**

Ein einfaches Präparat, das sich besonders im Winter bei gesprungener Haut sehr gut eignet, wird nach **Eichhoff** (l. c.), **S. 38,** hergestellt aus je 50 g Lanolin und Vaselin, 0,1 g Vanillin und 2,0 g Bergamotteöl.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 681 ff.** wird ein gegen aufgesprungene Haut, Nasen- und Gesichtsröte angewendetes Campher-Vaselinpräparat hergestellt durch Verschmelzen von 15% halbweißem Ozokerit, 75% technischem weißem Vaselinöl und 10% Campher; durch Ersatz des Camphers gegen dieselbe Menge Zinkoxyd wird die als trocknendes Mittel bei aufgesprungener Haut viel gebrauchte Zinkvaselincreme erhalten. Bei Verwendung von ichthyolsaurem Natron statt des Zinkweißes oder der Borsäure werden ebenfalls heilende Salben gewonnen. Eine Frostsalbe wird beispielsweise erhalten, wenn man eine wässerige Lösung von 100 g reinster Borsäure bei 50° in 900 ccm Wasser löst und die Lösung in dünnem Strahle in ein warmes Gemenge von 1 kg halbweißem Ozokerit, 5 kg weißem Vaselinöl und 3 kg Lanolin eingießt.

Pernicid, ein Frostmittel, besteht aus Tischlerleim, Glycerin, Campher, Salicylsäure, Ichthyol u. a.

Nach **Südd. Apoth.-Ztg. 1912, 44** wird eine Frostpaste von ausgezeichneter Wirkung hergestellt durch Anteigen eines Gemenges gleicher Teile Citronensaft und Glycerin mit Reismehl. Die Hände werden gewaschen, worauf man die Paste aufstreicht, den Brei kurze Zeit einwirken läßt, dann mit kaltem Wasser abspült und die Hände gut trocknet.

Gegen Frostbeulen empfiehlt **Hager, S. 79,** eine Lösung von 15 g 15 proz. Salpetersäure in 100 ccm destilliertem Wasser.

Nach **Südd. Apoth.-Ztg. 1911, 120** wird eine erprobte Frostsalbe hergestellt aus je 2 g Terpentinöl, Euresol und Eucalyptol mit 20 g Kaliseife.

Man soll nach **Eichhoff** (l. c.), **S. 138,** die Frostbeulen, die besonders bei schwächeren Personen auftreten und die Folge einer Art Lähmung der äußersten Ausläufer des Blutkreislaufes sind,

erst dann mit Salben behandeln, wenn die entsprechende ärztliche Behandlung, deren Ziel vor allem auf Kräftigung des betreffenden Individiums gerichtet ist, dieser Unterstützung durch lokale Behandlung bedarf. Auch dann wird zweckmäßig nur eine einfache Komposition, bestehend z. B. aus 50 g Lanolin, 2,5 g Perubalsam und 0,5 g Citronensäure, verwendet.

Auch aus Alaun, Zinksulfat, Bolus und Methylsalicylat wurde ein wirksames Frostbeulenmittel hergestellt.

Das Frostvorbeugungsmittel „Fellan" besteht aus 12% Zinkoxyd, 40% Wollfett und 48% Kaliseife. **(C. Mannich und B. Kather, Apoth.-Ztg. 30, 259.)**

Kombella Frostcreme besteht aus einem dünnen Stärkeschleim mit Campher, Borsäure, Methylsalicylat und etwa 4% Fett. **(F. Schirmer, Apoth.-Ztg. 31, 120.)**

Eine Nasencreme besteht nach **Seifens.-Ztg. 1905, 60,** aus 500 g Lanolin, 1000 g Rosenwasser, 50 g Borax, 150 g Ricinusöl, 10 g Terpentinöl und 1 g Bourbonal.

Blanca, ein Mittel gegen Nasenröte, besteht aus einer Lösung von ca. 1,5% Kupferchlorid in 0,8proz. Salzsäure, versetzt mit 4,5% Talkum.

Cremonia, ein Mittel gegen Nasenröte, ist eine Mischung von Mineralfett, Wasser und Aluminiumacetat.

Oder: Vor dem Verlassen des Hauses wird die Nase mit einer Mischung von 1000 g Weinsprit (80%) und 100 g chemisch reinem Glycerin bestrichen. **(Seifens.-Ztg. 1905, 60.)**

Marubin, Spezialmittel gegen rote Nasen, ist eine Mischung von Wollfett, Wasser, Ichthyol und Zinkoxyd. **(Seifenfabr. 1917, 41 u. 69.)**

Nach **Pharm. Post 1912** verwendet man als Mittel gegen rote und rauhe Hände mit Erfolg ein Gemenge von 1000 Tl. Lanolin, 250 Tl. flüssigem Paraffin, 1 Tl. Vanillin und der gewünschten Menge Rosenöl oder man mischt 36 g gesättigte Borax-Glycerinlösung mit 116 g destilliertem Wasser und 140 g reinem Glycerin, setzt 4 g Benzoesäure und 36 g Weizenstärke zu, erwärmt das Ganze auf dem Wasserbade unter Umrühren bis zur Klärung und parfümiert die erkaltete Mischung nach Belieben. **[577.]**

Eine kosmetische Paste mit hautheilenden Wirkungen gewinnt man nach **E. P. 9500/1912** aus gleichen Teilen Bolus und Alkohol mit etwas Glycerin, antiseptisch wirkenden Substanzen, gewissen Azofarbstoffen, Riechstoffen usw.

Nach einer Notiz in **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 85** ist ein allen Hautkonservierungsmitteln in seiner Wirkung wesentlich überlegenes Cosmeticum das Leinöl, das wie keines der üblichen, Glycerin, Fett und ähnliche Stoffe enthaltenden Hautmittel das Aufspringen der Haut verhindert. Man soll Gesicht oder Hände 10 Minuten lang mit lauwarmem Leinöl bestreichen und später mit Seife abwaschen.

Ein Mittel gegen aufgesprungene Haut besteht aus 64 Tl. Marseiller Seife, 16 Tl. Walrat, 4 Tl. Olivenöl, 1 Tl. Campher, 2 Tl. Sprit, 64 Tl. destilliertem Wasser und Parfüm nach Belieben. **(Seifens.-Ztg. 1902, 116.)**

Mittel gegen spröde Haut: 400 g Lanolin, 500 g Rosenwasser, 100 g Walrat, 300 g Olivenöl, 5 g künstliches Rosenöl. **(Seifens.-Ztg. 1905, 60.)**

Eine Lippenpomade soll nach **Eichhoff** (l. c.), **S. 247,** möglichst nur reines Fett und Wachs enthalten; besonders für empfindliche, häufig aufgesprungene Lippen sollen alle hautreizenden Zusätze vermieden werden. Man verwendet z. B. ein evtl. mit Carmin gefärbtes Gemenge von je 2 Tl. Wachs und Walrat in 3 Tl. Mandelöl oder eine Mischung von 6 Tl. Kakaobutter, 3 Tl. Olivenöl und einigen Tropfen Rosenwasser usf. Durch gleichzeitige Anwendung dieser und anderer Grundmassen mit Heilmitteln werden lokale Entzündungen leicht beseitigt, doch empfiehlt es sich auch hier den Arzt zu befragen, da häufig Salicylsäure oder sogar die gelinde wirkende Borsäure zu Entzündungen führen kann; Salol, Menthol und Resorcin sollen hingegen als Zusätze zur Lippenpomade völlig unschädlich sein.

Weiße Lippenpomade: 125 g fettes Mandelöl, je 30 g Wachs und Walrat, 5 g Bittermandelöl, 1 g Grasöl.

Rosen-Lippenpomade: 60 g Wachs, 60 g Walrat, 250 g fettes Mandelöl und 60 g Alkannawurzel werden im Wasserbade erhitzt. Die Substanzen werden 4—5 Stunden in geschmolzenem Zustande belassen, sodann durch feinen Musselin gestrichen und schließlich, bevor die Masse noch ganz erkaltet ist, mit 8 g Rosenöl versetzt.

Lippenpomaden nach **Seifens.-Ztg. 1902, 365:** I. 100 g weißes Vaselinöl, 300 g weißes Wachs, 40 g afrikanisches Geraniumöl, 20 g Citronenöl. II. 1000 g Mandelöl, 300 g weißes Wachs, 3 g Alkannin, 20 g Geraniumöl. III. 1000 g weißes Vaselinöl, 300 g weißes Wachs, 200 g Spermazet, 10 g Saffransurrogat, 20 g Nelkenöl. IV. 1000 g weißes Vaselinöl, 300 g weißes Wachs, 10 g echtes Bittermandelöl, 2 g Citronenöl.

Als Massierhilfsmittel verwendet man nach **D. R. P. 266 471** die Kerne des Roggenkernes, die man nach Abschneiden der Spitzen zwischen Glasscheiben abrundet und dann behufs Entfettung trockener Hitze aussetzt.

Über Massiermittel und ihre Anwendung in der Kosmetik siehe **H. Maçon, Seifens.-Ztg 1918, 908.**

Über Herstellung von Massage- bzw. Hautcremepräparaten siehe **F. A. Marsek, Amer. Perfum. 14, 7 u. 125;** ferner **ebd. 15, 87.**

Eine zum Massieren dienende Seife muß einen dichten Schaum geben, unbedingt neutral sein und möglichst leicht, z. B. mit Lavendelöl, Bittermandelöl oder Fichtennadelöl, parfümiert werden. Ein guter Ansatz für eine feste Massierseife ist folgender: 191 Tl. Cochincocosöl, 600 Tl. Talg ff., 229 Tl. Natronlauge, 216 Tl. Kalilauge. Eine Massierseife in Teigform erzeugt man aus: 333 Tl. Cochincocosöl, 1000 Tl. Talg ff., 747 Tl. Kalilauge. Zur Herstellung einer flüssigen Massierseife löst man das teigige Präparat in siedendem Wasser auf, setzt ein kleines Quantum Sprit zu und füllt die erkaltete Lösung in Flaschen ab. **(Normann, Seifenfabr. 1911, 849.)**

515. Körperbemalung (Tätowierung), Schminken, Abschminkmittel.

Als Farben für Körperbemalung dienen alle sog. Fettschminken, die im allgemeinen z. B. aus 28 Tl. Hartparaffin, 10 Tl. Japanwachs, 10 Tl. Neutralwollfett, 18 Tl. Oliven- oder Mohnöl, 20 Tl. einer gut deckenden Körperfarbe und 14 Tl. eines dickflüssigen Mineralöles durch Zusammenschmelzen gewonnen werden. Zur Bemalung des ganzen Körpers werden natürlich nicht die teueren Kleinpräparate verwendet, sondern man bedient sich obiger Grundmischung oder nach **Techn. Rundsch. 1913, 162** auch einer verschmolzenen Mischung von 28 Tl. Paraffin, 30 Tl. Leinöl, 15 Tl. Harz und 30 Tl. Terpentinöl, in die man eine blei- und quecksilberfreie Farbe, z. B. Zinkweiß, Ocker, Bolus, Ultramarinfarben, Pariserblau, Rebschwarz usw. einrührt.

Zur Herstellung von Tätowierungen kommen nach **Farbe und Lack 1912, 116** nur Pulverfarben in Betracht, die in die eingestochene Haut eingerieben werden, und zwar verwendet man für Rot echten Carminlack und echten Cochenillelack, für Blau Indigocarmin, für Gelb Quercitrongelblack und für Grün eine Mischung aus Blau und Gelb. Die Farbpulver (auch Zinnober, Indigo, Pariserblau oder Ruß werden viel verwendet) müssen natürlich in feinster Form vorliegen, da gröbere Pulver in die Stichwunden der Hautoberfläche nicht eindringen und die erzielte Färbung daher nicht genügend dauerhaft ist.

Die Tätowierung dient übrigens auch dazu, gefärbte Hautstellen, Narben usw. anders zu färben und dadurch unauffälliger zu machen. Es ist Sache des Arztes, die Haut an den betreffenden Stellen mit der Nadel zu behandeln, den Farbstoff einzureiben und die Wunden nachträglich wie üblich zu heilen.

Nach **Techn. Rundsch. 1907, 347** läßt sich Tätowierung spurlos beseitigen, wenn man die Hautstelle mit starker Tanninlösung überstreicht, dann mit einer Nadel die alten Stiche wieder zum Bluten bringt und diese mit Silbernitrat ätzt. Mit dem abfallenden Schorf soll auf diese Weise auch die Tätowierung verschwinden. Auch die Behandlung mit Papayasaft von Carica Papaya (Melonenbaum), dessen wesentlicher Bestandteil das Papain, ein Ferment im Milchsaft dieses Baumes ist, soll zum Ziele führen. Man behandelt die tätowierte Hautstelle z. B. mit einer Lösung von 5 Tl. Papain in 25 Tl. Wasser und 1 Tl. verdünnter Salzsäure unter Zusatz von 75 Tl. Glycerin.

Nach **Prank, Pharm. Ztg., Berlin** weicht man die Haut zuerst durch zehnstündiges Auflegen eines Verbandes mit Kataplasma artificale [552] und bestreicht die Haut abwechselnd mit Natriumhypochloritlösung und Benzol. Das Verfahren wird bis zur Entfernung des Farbstoffes wiederholt.

Nach **H. Mann, S. 344,** führt auch das wiederholte Auflegen einer Paste aus Salicylsäure und Glycerin (je achttägiger Heftpflasterverband) oder die Behandlung mit chloroformgetränkter Watte zum Ziel.

Über Rußeinlagerung in der Haut, ein Berufszeichen der Rauchfangkehrer und verwandte gewerbliche Tätowierungen, wie die Silberflecke bei Silberarbeitern, siehe die Ausführungen von **K. Pichler in Zentralbl. f. inn. Med. 41, 489.**

Schminken sind saugende Puder, die mit Carmin, Eosin, Safflor (für Rot), Indigo, Berlinerblau, Tusche, Ruß, Umbra und Ocker oder Chromgelb gefärbt sind und zur Erhöhung des Glanzes einen Zusatz von Zink- oder Wismutoxyd erhalten. Sie kommen entweder in fester Form in den Handel und werden dann auf die mit Vaselin oder Lanolin bestrichene Haut aufgetragen oder man verwendet sie als Pasten, in Tablettenform (Puderpulver und Tragant in Formen gepreßt) oder schließlich als flüssige Schminken, die man z. B. aus je 10 g basisch salpetersaurem Wismutoxyd und Zinkoxyd, den nötigen Farbstoffen und 100 g Rosenwasser herstellt und nach dem Umschütteln mit einem Pinsel aufträgt. Alle Schminken sind auf die Dauer schädlich, direkt zu verwerfen sind solche, die Quecksilber oder Bleiweiß enthalten.

Die trockenen Schminken bestehen in der Hauptsache aus Calciumcarbonat oder pulverisiertem Bimsstein, die gefärbt und parfümiert werden. Eine weiße trockene Schminke wird nach **Durvelle** hergestellt aus 1000 g feinst pulverisiertem Bimsstein (oder Talkum) und 1000 g Troja-Weiß, parfümiert mit 5 g Geraniumessenz (Öl) und 10 g Bergamotteessenzöl. — Eine im Dunkeln leuchtende trockene Schminke hat folgende Zusammensetzung: 100 g Bimsstein (Talkum), 200 g phosphorescierendes Zinksulfid, 25 g Lithiumcarbonat, 2 g Carmin. — Fettschminken gewinnt man in der Regel aus Mineralfettstoffen, die geschmolzen werden, worauf man die Pulver einrührt und die Mischung unter fortwährendem Rühren abkühlen läßt. **Labonne** gibt für weiße Fettschminken folgendes Rezept: 100 g untersalpetersaures Wismut, 50 g Vaselin, 25 g Bergamotteessenz (Öl).

Flüssige Schminken sind parfümierte Farbstofflösungen. Z. B. Rosenschminke: Man löst 7 g Carmin unter öfterem Umschütteln in 15 g konzentriertem Ammoniak und verdünnt die klare Lösung mit 500 ccm Rosenwasser, dem man 16 g Esprit de roses (triple) zusetzt. Nach völliger Klärung wird in 8—14 Tagen dekantiert und auf Flaschen gefüllt. **(Seifenfabr. 37, 780.)**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 810** erhält man eine rote Theaterschminke aus 500 Tl. Talkum, 10 Tl. Carmin, 50 Tl. Wasser, 2 Tl. Tragant, 5 Tl. Olivenöl, 25 Tl. Rosenwasser und 8 Tl. Sprit. Für die Bühne kommen übrigens fast ausschließlich Fettschminken in Betracht, die eine Wachskomposition als Grundlage enthalten; vgl. **Borée, Bolz** und **Baum**, „Die Kunst des Schminkens", beide Bücher herausgegeben vom Bund der Barbiere.

Zahlreiche Vorschriften zur Herstellung von Puderkombinationen und Schminken, die den Vorzug haben völlig unschädlich zu sein soweit sie in geringem Maße zur Anwendung gelangen, sind von einem Arzte **(P. J. Eichhoff)** zusammengestellt in seinem öfter zitierten Buche **S. 38.**

Eine Lippenschminke besteht nach **Seifens.-Ztg. 1915, 347** aus 8 g Carmin, 1 g Salmiakgeist, 1000 g Rosenwasser oder destilliertem Wasser und 30 g Extrait rose triple.

„Schneuda" ist eine Schminke, die mit Alloxan, einem weißen wasserlöslichen Pulver, gefärbt wird. Kommt dieses mit der Oberhaut in Berührung so färbt es sich infolge der im Schweiße enthaltenen Spuren Ammoniak rosa. — Schminken, die Bleiweiß enthalten sind schädlich. Auch Wismutschminken üben auf die Dauer einen ungünstigen Einfluß auf die Haut aus, so z. B. das aus einer Suspension von 150 g Wismutweiß in Rosenwasser bestehende sog. „Perlweiß für Schauspieler". Weitere Rezepte über rosa, rote und schwarze trockene und Fettschminken, sowie über weiße flüssige Fettschminken bringt **R. Ditmar** in **Seifenfabr. 34, 780.**

Nach **D. R. P. 265 059** erhitzt man zur Herstellung eines festen Abschminkmittels 60 Tl. reines Cocosfett auf 50°, rührt unter Festhaltung der Temperatur 39 Tl. Reismehl in die Fettmasse, kühlt auf 10° ab, setzt 1 Tl. Blütenextrakt zu und hüllt die Masse zuerst in Pergamentpapier und dann, wenn sie fest geworden ist, in Stanniol. Das Produkt schmiert nicht und wird nicht ranzig.

Abschminkblätter bestehen aus schichtweise in geschlossenen Behältern angeordneten, mit durch Walrat verdicktem Paraffinöl getränkten Seidenpapier- oder Flanellstücken. Auch dick aufgetragene Schminken lassen sich durch mehrmaliges Überstreichen mit diesen Blättern leicht entfernen, worauf das auf der Haut zurückbleibende Öl mit Seife abgewaschen wird. **(D. R. P. 299 997.)**

516. Puder, Grundstoffe. Puderpapier.

Über die Fabrikation der Puder und Schminken aus den verschiedensten Ausgangsmaterialien, die maschinellen Einrichtungen, das Färben und Parfümieren der Produkte usw. siehe das im Verlag für Chem. Ind. Augsburg erschienene Buch von **H. Mann,** Die Schule des modernen Parfümeurs. Vgl. den Aufsatz in **Polyt. Zentr.-Bl. 1897;** ferner **R. Vallier,** Die parfümierten Pulver und Puder in **Rev. Chem. pur et appl. 17, 8 (1914).**

Siehe auch die Abhandlung über Puder und Schminken in **Seifens.-Ztg. 1914, 568.**

H. Mann unterscheidet die hygienischen oder Reispuder von den Verschönerungspudern. Erstere sind ungefärbt, letztere erhalten je nach ihrer Verwendung am Tage oder bei künstlicher Beleuchtung Zusätze verschieden färbender Substanzen.

Die Puder haben die Aufgabe, Hautstellen zu schützen, Feuchtigkeit aufzusaugen oder als Träger für Heilmittel zu dienen. Die Grundlage für deckende Puder ist daher stets ein indifferentes, undurchsichtiges Pulver von Art der verschiedenen Stärkemehle (auch Lycopodium wird viel verwendet), die durch Zusatz geringer Mengen von Riechstoffen (Lavendel-, Bergamotte-, Citronen-, Geraniumöl) parfümiert werden, während die saugenden Puder neben der Stärke stets noch Magnesia, Magnesiumsilicat, Kreide, Talkum usw. enthalten.

Nach **Unna** eignen sich als Ersatzstoffe für Stärkemehl zu kosmetischen Zwecken a) für nässende Hautkrankheiten: kohlensaurer Kalk oder kohlensaure Magnesia; b) als Streupulver: kohlensaure Magnesia; c) bei Überschuß von Fett auf der Haut: kieselsaure Tonerdeprodukte, Kaolin, roter und weißer Bolus; d) zu Gesichtspuder: Talkum. **(Seifens.-Ztg. 1915, 746.)**

Zur Puderfabrikation verwendet man nur vollkommen weiße, weiche und zwischen den Fingern rückstandslos verreibbare Talkumsorten, die im Probierrohr unter der Einwirkung von Salzsäure nicht aufschäumen. Für Puderzwecke geeignet ist Talkum, das neben Magnesit als Muttergestein vorkommt, da dieses viel feinkrystallinischer ist als jenes, das Ceresitschiefer als Nebengestein hat. Die aus der Grube kommenden Talkstücke werden sortiert und durch Bürsten gereinigt bzw. mittels Messer und spitzzulaufender Hämmer von eingesprengten Verunreinigungen befreit. Das Talkum wird sodann in einem Stampfwerk zerkleinert, gemahlen und gesiebt. Talkum fühlt sich um so fetter an, je weicher und feiner er gemahlen ist. Er ist ferner sehr deck- und adsorptionsfähig und eignet sich aus diesem Grunde gut zu Gesichts- und Körperpudern, medizinischen und Fußstreupulvern. Beispiele: 1. Feiner Gesichtspuder: 500g feinstes Talkum, 28 g Wismutoxyd, 28 g Zinkoxyd oder: 345 g feinstes Talkum, 215 g Zinkoxyd, 35 g kohlensaure Magnesia. 2. Babystreupuder (medizinischer Puder): 1000 g sterilisiertes Talkum, 200 g kohlensaure pulverisierte Magnesia, 50 g Borsäure, 10 g pulverisiertes Zinkstearat. 3. Fußstreupulver: 200 g amorphes Talkum, 20 g Borsäure, 2 g Benzoesäure. **(Seifens.-Ztg. 42, 824 u. 846.)**

Nach **F. P. 451 512** wird ein für kosmetische Präparate verwendbares, unfühlbares Pulver hergestellt durch Calcinieren des bei der Phosphorfabrikation aus Knochen abfallenden Calciumsulfates im geschlossenen Gefäß bei 800°.

Nach **D. R. P. 287 624** wird ein die Haut nicht reizender Puder von großer Deckkraft mit Zirkonverbindungen (Oxyd, Hydroxyd, basisches Sulfat, basisches Carbonat) hergestellt. Auch kann man die Verbindungen des Zirkons mit Salicylsäure, Phenol, Gallussäure usw. verwenden. Diese Zirkonhautpuder, die wegen ihres großen Volumens sehr ergiebig sind, zeichnen sich besonders dadurch aus, daß sie auch in Verbindung mit dem Hautschweiß keine die Haut schädigenden Verbindungen eingehen und völlig ungiftig sind.

Ein äußerst feines Pulver, geeignet als Toilettenpuder, erhält man durch Behandlung einer wässerigen Suspension von sehr reiner Kreide mit Kohlensäure unter 20—50 mm Druck. Nach dem Verdampfen erhält man das Calciumbicarbonat als unfühlbares gut adhärierendes Pulver. **(G. Calvin, Parf. mod. 13, 172.)**

Nach **D. R. P. 50 410** behandelt man Lanolin, das zur Puderfabrikation dienen soll, zuerst mit einem Lösungsmittel (Äther, Alkohol, Chloroform oder Aceton) in so geringer Menge, daß die Masse nur teilweise gelöst wird, dann vermischt man diese Emulsion mit gebrannter Magnesia, verdunstet das Lösungsmittel und erhält so ein homogenes, lockeres, fettreiches Gemisch, die „Lanolin-Magnesia", die sich leicht mit Pudermaterialien zu „Lanolin-Puder" verarbeiten läßt.

Über Herstellung des Puderpapieres siehe **H. Mann,** Die moderne Parfümerie, Augsburg 1912, **S. 380—382.** Das Prinzip des Verfahrens, für dessen Ausführung Spezialmaschinen existieren, beruht auf dem Bestreichen porösen Papieres mit einem rasch trocknendem, dickflüssigem, den Puder enthaltendem Brei.

Zur Herstellung von Puderpapier, das einen völligen Ersatz für die Puderquaste bildet, verwendet man dünnes, weiches, möglichst wenig zugfestes Papier, auf das man die Pudermasse wie bei der Buntpapierherstellung durch Zerstäuber aufträgt. **(D. R. P. 313 178.)**

517. Beispiele zur Herstellung von Puder, kosmetische Waschpulver usw.

Nach **E. Saalfeld** wird ein guter, als Standard Puder bezeichneter Puder hergestellt aus 20 Tl. Talkum, 60 Tl. Amylum Oryzae, 10 Tl. Zinkoxyd und Magnesiumcarbonat. Um dem Puder rosige Farbtöne zu verleihen, wird vornehmlich Carmin, Eosin oder sterilisierter Bolus rubra verwendet. Zur Anfertigung eines dunkleren Puders für brünetten Teint eignet sich ein Zusatz von 5% Terra di Siena oder Goldocker und 0,5% Carmin. Um dem Puder einen bläulich schimmernden Farbton zu geben, setzt man der Masse 0,5% Ultramarinblau zu. Als Parfümzusatz zum Puder ist z. B. eine Mischung von Ol. Ros. gtts. II, Tinct. Vanilliae gtts. X, Spirit. Resedae gtts. XX auf 100 g Puder zu verwenden oder 8—10 Tropfen Schimmelsches Parfüm für Poudre de Riz. Ein Sonnen- oder Gletscherpuder wird hergestellt aus 2,5 Tl. Goldocker, 5 Tl. Chinin bisulf., 1,5 Tl. Lanolin anhydric., 100 Tl. Standardpuder. Als Rasierpuder kann eine Zusammensetzung von 5 Tl. Alumin. acetico-tartr. Schimmelschem Puderparfüm gtts. V und Standardpuder (in dem das Zinkoxyd durch die gleiche Menge Amylum oryzae ersetzt wird) Anwendung finden. **(Apoth.-Ztg. 1913, 974 u. 983.)**

Einen weißen Puder, der den Geruch von Lupinen trägt, gewinnt man nach **H. Antony, Seifens.-Ztg. 1912, 196,** wenn man 180 g eines Gemenges von 80 g Lupinol, 120 g Terpineol, 10 g Canangaöl, 40 g künstlichem Geraniumöl, 5 g Vanillin, 15 g künstlichem Moschus und 150 g Infusion Benzoe mit 10 kg einer Pudermasse vermischt, die man aus 3 kg kohlensaurer Magnesia, 5 kg Maismehl, 1 kg geschlämmter Kreide, 6 kg Edelweißtalkum und 1 kg extrahiertem Irispulver erhält.

In **Seifens.-Ztg. 1913, 447** berichtet **H. Mann** über Puderneuheiten, und zwar besonders über die lila gefärbten Puder, die die Teintfarbe wesentlich verbessern. So gewinnt man beispielsweise einen solchen Puder, der mit einer weichen Hasenpfote in die Haut eingerieben wird und mit gutem Vaselin oder mit Coldcreme entfernt werden kann, aus einer mit 5 Tl. Rosenöl, 8 Tl. Geraniumöl, 4 Tl. Heliotropin und 3 Tl. Canangaöl parfümierten Grundmischung von 2000 Tl. Maismehl, 200 Tl. kohlensaurer Magnesia und je 500 Tl. Weizenmehl und Edelweißtalkum durch Färben mit einer Farbstofflösung von 1. Tl. extra gereinigtem Anilinviolett in 100 Tl. kochendem Wasser bis zur gewünschten Nuance. Neuerdings werden auch gelb bis braun getönte Puder viel verlangt, um ein exotisches Aussehen vorzutäuschen. Man färbt diese Puder mit Goldocker allein oder gemischt mit braunen Ocker, bis der gewünschte Farbton erreicht ist.

In **Seifens.-Ztg. 1913, 9** veröffentlicht **H. Mann** zahlreiche Vorschriften zur Gewinnung von Seifen oder kosmetischen Präparaten mit Efeublütenduft als riechendem Bestandteil. Man setzt z. B. einem Puder („Blühender Efeu") mit einer Grundmasse aus je 30 g Edelweißtalkum und Maismehl, 25 g kohlensaurer Magnesia, 10 g Wismutsubnitrat und 2,2 g weißem Vaselinöl (um das Anhaftungsvermögen des Puders zu erhöhen und ihn fettiger zu machen), je nach dem gewünschten Produkt kleinere oder größere Mengen einer Komposition zu, die unter dem Namen „Blütentropfen-Efeu" in den Handel kommt und aus folgenden Riechstoffen verschiedener Firmen besteht: 50 g Jasminblütenöl, 8 g Vanillin, 3 g Mellilone, 10 g Rose von Schiras, 8 g synthetisches Petitgrainöl, 50 g synthetisches Bergamotteöl, 3 g Neroliöl, 6 g Ylang, 10 g Saxoviol, 1 g Moussee concrete, 10 g Moschus und 40 g Adinol.

Nach **H. Mann** besteht ein Cassie-Puderparfüm aus 100 g Cassie S., dunkel D. F., 80 g Heliotropin, 60 g Terpineol, 15 g Isoeugenol, 45 g Aubépine, 25 g Rose alpine, T. M., 40 g Linalool, 50 g Phenyläthylalkohol D. F., 50 g Canangaöl, 90 g Benzylacetat, 150 g Infusion Benzoe, 20 g Ambrette-Moschus Flora. **(Seifens.-Ztg. 42, 456.)**

Weitere Vorschriften in den eingangs zitierten Werken und in den Fachzeitschriften. Z. B.:

Gesichtspuder: 1 kg Weizenstärke, 120 g Wismutweiß.

Veilchenpuder: 6 kg Weizenstärke, 1 kg Veilchenwurzelpulver, 15 g Citronenöl, 10 g Bergamotteöl, 8 g Nelkenöl.

Perlpulver: 1 kg spanische Kreide, 60 g Wismutweiß, 60 g Zinkoxyd (Zinkweiß).

Mandelmehl: 1 kg geschälte, zerstoßene und ausgepreßte Mandeln, 60 g Veilchenwurzelpulver, 15 g Citronenöl, 2 g Bittermandelöl.

Toilettenpulver: 7 kg Mehl von ausgepreßten Pistazien, 7 kg fein gepulverte venetianische Kreide (Talk), 10 g Rosenöl, 10 g Lavendelöl.

Rosenpulver: 7 kg feinstes Reismehl, 5 g Carmin, 20 g Rosenöl, 20 g Santelholzöl.

Pistaziennußmehl (Waschmittel): 1 kg geschälte zerstoßene Pistaziennüsse, 1 kg Veilchenwurzelpulver, 4 g Neroliöl, 20 g Limonöl.

Kosmetisches Waschpulver: Reiner Reis wird während 14 Tagen täglich mit reinem Wasser angesetzt, das nach Verlauf eines Tages wieder abgegossen wird. Man gießt die weiche Masse dann durch ein Sieb, trocknet das Reismehl und mischt es mit etwas Natriumcarbonat. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1853, 960.)**

518. Hautbleichmittel, Beseitigung von Hautverdickungen. — Nagelpflege.

Während die Entfernung der Muttermale ausschließlich dem Arzte überlassen werden muß, gelingt es in manchen Fällen auch dem Laien, ohne Gefahr, andere leicht pigmentierte Hautstellen mit Hilfe lokal aufgebrachter Mittel zu entfernen. So kann man beispielsweise Sommersprossen nach **Eichhoff, S. 147,** durch 3—4stündiges Auflegen eines Lappens, den man mit 1—2proz. alkoholischer Sublimatlösung getränkt hat, entfernen. Oft genügt auch eine 2—3proz. alkoholische Salicylsäurelösung oder eine Lösung von Schmierseife, die man während 3—4 Nächte auf die pigmentierten Stellen auflegt. Die bei diesen Verfahren abgelösten Hautstellen werden dann wie üblich durch Behandlung mit Streupulver oder Borsalbe narbenlos geheilt. Zu permanentem Gebrauch empfiehlt es sich, eine Lösung von 15 Tl. Borax und 20 Tl. Benzoetinktur in 150 Tl. destilliertem Wasser aufzustreichen oder ein Waschwasser zu benützen, das aus 15 Tl. Borax, 5 Tl. Pottasche, je 75 Tl. Spiritus und Pomeranzenblütenwasser und je 3 Tl. Talkum und Zinkoxyd besteht. Diese Flüssigkeit wird am Abend aufgestrichen und früh abgewaschen; das Präparat dient zugleich als flüssige Schminke, da Zinkoxyd und Talkum auf der Haut verbleiben.

Zahlreiche Vorschriften zur Herstellung mehr oder weniger wirksamer Mittel zur Beseitigung dieser Schönheitsfehler finden sich z. B. in **Hager, S. 79** u. **85.** So verwendet man eine Lösung von je 2 g 10proz. Salpetersäure und Salzsäure in 200 g Rosenwasser oder man bedient sich zum Waschen fleckiger Hautstellen einer Lösung von 5 Tl. Oxalsäure, 10 Tl. Borsäure und 50 Tl. Glycerin in 135 Tl. Rosenwasser usw. Siehe ferner die zitierten Fachwerke für ärztliche Kosmetik.

Nach **Paschkis** bereitet man wirksame Mittel gegen Sommersprossen und Leberflecken wie folgt: I. 10 Tl. Pottasche, 5 Tl. chlorsaures Kali und 2 Tl. Borax werden in 50 Tl. Rosenwasser und 50 Tl. Orangenblütenwasser gelöst, worauf man der Lösung 40 Tl. Zucker und 25 Tl. Glycerin zusetzt und das Ganze filtriert. — II. 1 Tl. essigsaures Kali wird in 50 Tl. destilliertem Wasser gelöst und mit etwas in Sprit gelöstem Rosenöl parfümiert. Mit dieser Mischung werden Läppchen getränkt, die man über Nacht auflegt. — III. Aus 5 Tl. Jod, 5 Tl. Jodkalium und 10 Tl. Glycerin bereitet man eine Mischung, mit der die Flecken eingepinselt werden. — IV. 5 Tl. weiße Quecksilbersalbe, 5 Tl. basisches Wismutnitrat und 20 Tl. Glycerin werden miteinander innig vermengt und die Haut mit dieser Salbe 2—3 Tage hintereinander kräftig eingerieben. **(Seifens.-Ztg. 1915, 850.)**

Nach **O. Hildebrand, Pharm. Ztg. 1918,** stellt man eine Hautbleichcreme her durch Verrühren einer Salbengrundlage von 30 g Lanolin und 10 g Mandelöl mit einer Lösung von 1 g Borax und je 15 g Glycerin und Wasserstoffsuperoxyd oder durch Verrühren eines verschmolzenen Gemenges von 500 Tl. Schweineschmalz und 50 Tl. Stearin, mit 12 Tl. Natriumperborat, 20 Tl. Bergamotteöl und 5 Tl. Geraniumöl. Hautbleichcreme Chloro gegen Sommersprossen enthält neben 75% Fett und etwas Wismutsubnitrat erhebliche Mengen wasserlösliche Quecksilbersalze. Oder man mischt 30 Tl. Lanolin mit 10 Tl. Süßmandelöl und fügt der Mischung 1 Tl. Borax, gelöst in 15 Tl. Glycerin, und 15 Tl. Wasserstoffsuperoxyd zu.

Rammad-Ton, ein Mittel gegen Runzeln, Krähenfüße usw., besteht aus einer mit Campherspiritus versetzten Anreibung eines Calcium, Eisen, Magnesium und Humussubstanzen enthaltenden Tones, mit der doppelten Menge Wasser. **(Seifenfabr. 1917, 41 u. 69.)**

Zur Entfernung von Hühneraugen erweicht man die verdickte Hautstelle nach **Eichhoff, S. 161,** zuerst durch häufiges Auflegen eines Verbandes mit grüner Seife und behandelt dann dreimal täglich mit einer Lösung von je 1 Tl. Milch- und Salicylsäure in 8 Tl. Kollodium. Nach

etwa 8 Tagen läßt sich das Hühnerauge mittels eines stumpfen Instrumentes ohne Blutung entfernen.

Auch die Behandlung der Schwielen und Hühneraugen mit Quecksilberpflaster führt zum Ziel, doch bleibt das beste Mittel stets die Salicylsäure-Kollodiumlösung 1 : 9, alle Ätzungsverfahren u. dgl. sind Sache des Arztes, besonders wenn es sich um Entfernung hartnäckiger Warzen und ähnlicher Hautwucherungen handelt. Auch das Auflegen der Ätzsalben zur Beseitigung von Warzen wird besser unter ärztlicher Aufsicht ausgeführt.

Nach **Techn. Rundsch. 1918, 255** wird eine geeignete Leimkomposition für Hühneraugenringe hergestellt durch Vermischen einer heißen Auflösung von 14 Tl. in 28 Tl. Wasser vorher gequelltem Kölner Leim, mit 8 Tl. Gummi arabicum, 10 Tl. Zucker, 4 Tl. Dextrin und 6 Tl. Glycerin in 20 Tl. Wasser. Vor dem völligen Erkalten setzt man noch 10 Tl. einer 10proz. alkoholischen Salicylsäurelösung hinzu, doch genügen oft nur 8 oder 9 Tl. dieser Lösung, wenn während der Zugabe Trübung eintreten sollte.

Hühneraugendoktor Alldahin besteht aus Salicylsäure, Talg und Ceresin. (**Pharm. Ztg. 1916, 509.**)

Die Nägel sind verdickte Oberhaut und brauchen wie diese eine sorgfältige Behandlung, die vor allem wie jene der Haut in häufiger Reinigung und in der Zufuhr von Nährstoffen besteht. Brüchig gewordene Nägel behandelt man mit 10proz. Alaunlösung, matte oder stark gefurchte Nägel werden poliert, bei besonders hohen Anforderungen an Schönheit überstreicht man sie schließlich mit einem parfümierten Firnis, der aus einer 10proz. Lösung von Paraffin in Chloroform besteht, oder überzieht sie mit Zaponlack.

Nähere Angaben über die Nagelpflege bringt **Illig** in **Seifens.-Ztg. 1922, 138.**

Ein bleichendes Nagelwasser besteht nach **H. Mann, S. 414,** aus 450 g Wasserstoffsuperoxyd, 3 g 20proz. Salmiakgeist und 150 g Rosenwasser.

Ein Nagelpoliermittel setzt sich nach **Saalfeld,** Kosmetik, Berlin 1908, zusammen aus einem Gemenge von je 5 g Zinnoxyd, Talkum und 0,2 g Carmin, das man mit etwas Kölnischwasser zu einer dicken Masse verreibt, die mittels eines Polierballens auf dem Nagel verrieben wird. Der Glanz, der nach mehreren Tagen entsteht, wird durch öfteres Bestreichen mit Lanolincreme dauerhaft erhalten. Vor einem übertriebenen Polieren der Nägel ist übrigens zu warnen, da sonst der Nagel stellenweise durchgerieben wird.

Ähnlich zusammengesetzte Gemenge werden auch zur Herstellung der im Handel befindlichen Nagelpolierpapiere verwendet, die man nach **Techn. Rundsch. 1909, 798** z. B. in der Weise erzeugt, daß man ein gemahlenes Gemenge von 6 Tl. feinstem Zinnoxyd, 3 Tl. Talkum, 1 Tl. Veilchenwurzelpulver und etwas Carminrot auf die vorher mit einer Gummi- oder Caseinlösung bestrichene Papierfläche aufstreut oder mit Glycerin als Bindemittel auf das Papier aufstreicht und dieses dann durch Glättwalzen passieren läßt.

Ein Nagelemailpulver besteht aus 1000 g geschlämmtem Zinnoxyd, 100 g Irispulver, 300 g Talkum, 100 g Reismehl, 8—10 g Carmin oder 100 g Krapprosa, die mit 3 g Rosenöl, 15 g Rosenholzöl und 20 g Geraniumöl parfümiert werden. (**Seifens.-Ztg. 1902, 366.**)

Nach **Ö. P. Anm. 341/1907** wird ein auch zur Nagelpflege verwendbares Toilettenmittel hergestellt durch Pressen, Trocknen und Pulvern eines mit Äther bzw. Fett behandelten Gemenges von Kaolin, Speckstein, Reismehl u. dgl. mit Alkohol und Wasser.

Haar-(Bart-)pflege.

519. Haarpflege allgemein. Haarwässer.

Pfaff, Das menschliche Haar. Leipzig 1869. — Pincus, Die Krankheiten des menschlichen Haares und die Haarpflege. Berlin 1879. — Schultz, Haut, Haare und Nägel. Leipzig 1885. — Clasen, Die Haut und das Haar. Stuttgart 1892; ferner die genannten kosmetischen Werke von Eichhoff u. a.

Reicher Haarwuchs ist Anlage, künstlich erzeugen kann man ihn nicht. Die Haarpflege muß sich daher darauf beschränken, durch richtige Anwendung guter Präparate, die keine schädlichen Stoffe enthalten dürfen, das natürliche Wachstum des Haares zu begünstigen. Die Mittel, derer sich die rationelle Haarpflege bedient, sind: Reinigung der Kopfhaut und der Haare durch häufiges Waschen mit desinfizierenden Mitteln (Seife mit oder ohne Zusätzen), sorgfältiges Trocknen der Haare nach dem Waschen, Zufuhr von Nährstoffen und Fett für das durch den Waschprozeß entfettete Haar. In weiterem Sinne gehört zur Haarpflege auch die Verwendung von Mitteln zur Verhütung des Haarausfalles, soweit es sich nicht um Erkrankungen des Haarbodens handelt, deren Bekämpfung Sache des Arztes ist; auch das Färben und Bleichen der Haare ist Sache der Kosmetik.

Alle Vorschriften zur Herstellung von Haarwässern (vgl. die eingangs zitierte Literatur) sind Variationen einiger alten Grundrezepte und dementsprechend zu bewerten. Jedes gute Haarwasser enthält: Alkohol in der Stärke von etwa 50% als entfettendes, antibakterielles, reinigendes Mittel, Ricinusöl (in manchen Fällen auch Glycerin, Talg u. dgl.) als nährender

Bestandteil, der nach Verdunstung des Alkohols zurückbleibt und dem Haar das entzogene Fett wieder zuführt, und schließlich so viel Wasser als man zusetzen kann, ohne eine Entmischung der Bestandteile zu bewirken. Dieses Grundgemenge erhält einen weiteren Zusatz von färbenden, schäumenden und wohlriechenden Stoffen und je nach der Art des Haares oder nach dem Verwendungszweck des Haarwassers als Mittel zur Verhütung des Haarausfalles, als Schuppenwasser usw. einen Zusatz anregender, desinfizierender und antibakterieller Substanzen (Teerpräparate, Salicylsäure, Euresol [Monoacetylresorcin], Anthrasol usw.), vor allem auch Erdölpräparate, die den Wert des Haarwassers oder der Haarsalbe bedingen.

Zur Ausschaltung der Reizwirkung, die das Petroleum als Zuzatz zu Haarwaschflüssigkeiten ausübt, entfernt man aus dem rohen Erdöl zuerst die leichtsiedenden Bestandteile, behandelt den Rückstand mit unterchlorigsauren Salzen und verrührt die Masse sodann mit schwachbasischen Oxyden, Hydroxyden oder basischen Salzen. **(D. R. P. 334 916.)**

Ein Haarwasser von Art des Javol erhält man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 983** durch Schütteln eines verschmolzenen Gemenges von 10 g Rindstalg und je 25 g Citronen- und Bergamotteöl mit einem kalten filtrierten Auszug von 20 g geraspelter Quillajarinde in 100 g Wasser, worauf man noch 720 g einer erkalteten Abkochung aus 50 g China fusca und 100 g Alkohol zufügt.

Nach **D. Seifenhandel** (Verlag R. Körth) **1905, Nr. 24** und **1906, Nr. 23** besteht Javol aus gleichen Teilen Ricinusöl, Kölnischwasser und etwa 1% Resorcin. Die erhaltene Emulsion muß vor dem Gebrauch geschüttelt werden und trennt sich leicht wieder, so daß empfohlen wird, als Grundlage für ein ähnlich herzustellendes Mittel „Fetron", eine Mischung von amerikanischem Vaselin und 3% Stearinsäureanilid zu verwenden, da auf diese Weise Emulsionen erhalten werden, die man sogar bis zum Siedepunkt erhitzen kann, ohne daß eine Entmischung eintritt.

Nach **Deutsch-Amerik. Apoth.-Ztg. 1911, 130** ist das geeignetste Mittel zur Pflege blonden Frauenhaares die Kamille. Man behandelt 100 g ungarische Kamillen mit 630 g Alkohol, 120 g Wasser, 30 Tropfen Essigäther, 25 g Glycerin, 30 g Kölnischwasser, 15 g Citronensäure oder mischt 2000 g Alkohol, 1 g deutsches Kamillenöl, 6 g Melissenöl, 10 g Salbeiöl, 25 g Glycerin, 50 g Weinsteinsäure, 25 g Salicylsäure und 500 g Wasser, filtriert und färbt mit Teerfarbstoffen schwach blau.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 1260** wird ein Kamillenshampooing hergestellt aus 10 000 g Weinsprit, 200 g Kamillenextrakt, 180 g Kamillenöl, 30 g Geraniumöl, 5 g Violett, 10 g Nelkenöl, 100 g Bergamotteöl und 3000 g Orangeblütenwasser. Den Kamillenextrakt erhält man durch 24stündiges Digerieren von 100 g zerstampfter Kamille mit 1000 g 50 proz. Spiritus, Filtrieren und Eindampfen des Filtrates auf etwa 25% Ausbeute.

Das Haarwaschmittel „Oja", das aus der Ipeknolle hergestellt sein soll, besteht nach **Aufrecht, Pharm. Ztg. 1911, 826** aus einem wässerigen parfümierten Auszug einer inulinhaltigen Droge (vermutlich Radix Bardanae), der mit 1,5% Soda versetzt ist.

Zur Herstellung eines kosmetischen Mittels, besonders geeignet als Haarflüssigkeit, da es das Haar weich und glänzend macht, sterilisiert man das ablaufende Sauerwasser der Stärkefabrikation, versetzt es in parfümiertem Zustande mit Borax und filtriert von den dadurch ausfallenden unwirksamen und schädlichen Stoffen. **(D. R. P. 189 518.)**

Zahlreiche Vorschriften zur Gewinnung von Haarpflegepräparaten, die zumeist nur Variationen weniger Grundrezepte sind, finden sich in den genannten Werken und Fachzeitschriften. Z. B.:

Oléolisse tonique de Piver dient dazu, die Haare weich und geschmeidig zu machen und ihnen einen schönen Glanz zu verleihen. 5 Tl. möglichst frisches Ricinusöl werden in 15 T Weingeist gelöst und schwach mit Bergamotte- oder Portugalöl parfümiert.

Athenwasser: 125 g Sassafrasholz werden in einem Glaskolben in 4 l Rosenwasser gekocht, worauf man die Flüssigkeit erkalten läßt und $^1/_2$ l Weingeist und 30 g beste Pottasche zusetzt.

Rosmarin-Haarwaschwasser: 4 l Rosmarinwasser, $^1/_4$ l rektifizierter Weingeist, 30 g beste Pottasche.

Rosmarinwasser zur Haarpflege: 54 l Wasser werden mit 5 kg Rosmarinblüten, die von den Stielen befreit wurden, destilliert, bis 45 l übergegangen sind.

Haarglanz: 2 kg reinstes Glycerin, $^1/_2$ l Jasminextrakt, 5 Tropfen Anilinrotlösung.

Rosen- und Rosmarin-Haarwaschwasser: 2 l Rosmarinwasser, $^1/_4$ l Rosenesprit, $^3/_4$ l rektifizierter Weingeist, 1 l Vanilleessenz; zum Klären 60 g Magnesia carbonica; wird durch Papier filtriert.

Blumen-Haarwaschwasser: 2 l Rosenwasser, 2 l rektifizierter Weingeist, $^1/_8$ l Orangenblütenextrakt, $^1/_8$ l Jasminextrakt, $^1/_8$ l Akazienextrakt, $^1/_8$ l Rosenextrakt, $^1/_8$ l Tuberosenextrakt, $^1/_4$ l Vanilleessenz.

Lorbeer-Rum: 150 g Lorbeerblättertinktur, 4 g ätherisches Lorbeeröl, 30 g doppeltkohlensaures Ammoniak, 30 g Borax und 1 l Rosenwasser werden gut zusammen vermischt; nach einiger Zeit wird filtriert.

520. Bayölpräparate, schäumende Haarwässer.

Bayöl (aus den Blättern von Pimenta acris von St. Thomas, in Deutschland dargestellt) verdankt seine vorzügliche Wirkung in Haarwässern dem Gehalt an Eugenol. Zur Herstellung von Bayrum vermischt man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 270** 12 kg Methylalkohol, 50 g Bayöl, 150 g Rumessenz, 10 g Pimentöl und versetzt mit einer Lösung von 250 g Glycerin, 30 g Glycerin

seifenabfall, 100 g Natriumbicarbonat, 150 g Salmiakgeist und 50 g Pottasche in 12 l destilliertem Wasser. Es sei übrigens darauf hingewiesen, daß Methylalkohol nach einer behördlichen Verfügung zur Herstellung kosmetischer Mittel nicht verwendet werden soll, da auch seine äußerliche Anwendung zu Gesundheitsstörungen führen kann.

Man beobachtet häufig, daß sich alkoholische Pflanzenauszüge nach längerer Zeit trüben, und vermeidet diesen Übelstand am besten dadurch, daß man sie vor dem Ausfüllen auf Flaschen längere Zeit in der Kälte stehen läßt und die Flüssigkeit dann erst vom Bodensatze abhebt. Ebenso sind alkalische Stoffe geeignet, zur Trübung dieser Auszüge beizutragen, und man soll daher z. B. in Bayrumpräparaten womöglich die Salze von Art der Soda oder der Pottasche durch einen Seifenwurzelauszug ersetzen, um das Schäumen der Flüssigkeit zu bewirken. Dadurch wird zugleich die starke Entfettung der Haare, wie sie durch die Soda bewirkt wird, vermieden. **(Techn. Rundsch. 1908, 734.)**

Ein billiges gut schäumendes Bayrumpräparat wird nach einer anderen Vorschrift erhalten, wenn man dem klaren Seifenleim aus 10 Tl. Cocosöl, 5 Tl. destilliertem Wasser und 5 Tl. 50grädiger Kalilauge für je 30 g der festen Kaliseife, 20 g Pottasche und eine Lösung von 3 g Bayöl in 500 g Spiritus zufügt und das Ganze mit 1000 Tl. Wasser verdünnt. **(Seifens.-Ztg. 1912, 577.)**

Oder man löst nach einem Referat in **Pharm. Zentrh. 1912, 926** 5 ccm Bayöl, 1 ccm Neugewürzöl und 1 ccm Orangenöl in 400 ccm Alkohol, fügt 200 ccm westindischen Rum, 400 ccm Wasser hinzu und filtriert nach einigen Stunden.

Oder man löst 35 g echtes, aus frischen Blättern destilliertes völlig terpenfreies Bayöl und 100 g Zuckerrohr-Branntweinessenz (Cachaça-Essenz) durch portionenweise Zugabe unter Schütteln in 5 kg reinstem, 95proz. Spiritus, fügt 1½ kg Rosenwasser und 2½ l destilliertes Wasser, evtl. auch zur Erzielung eines schäumenden Produktes 10 g kohlensaures Ammonium hinzu, überläßt die Flüssigkeit 2 Tage der Ruhe, filtriert und füllt auf Flaschen. **(Techn. Rundsch. 1908, 765.)**

Ein stark schäumender Bayrum besteht nach **Seifens.-Ztg. 1913, 936** aus 4500 Tl. Sprit, 25 Tl. Bayöl, 10 Tl. Cachaçaessenz, 2000 Tl. Seifenwurzelabkochung (1 : 10), 75 Tl. Pottasche, 100 Tl. Glycerin und 3750 Tl. Wasser.

Zur Herstellung von Bayrumextrakt werden 200 g Bayöl, 400 g Citronenöl, 20 g Lorbeeröl, 6 g Pfefferminzöl (terpenfreie Öle), 240 g Rumessenz, 500 g Sprit, 4900 g Ätzkalilauge, 40 bis 45° Bé, gemischt. Zuckercouleur oder Farbe wird nach Bedarf zugesetzt. Man rechnet 100 g Extrakt auf 4000 g Wasser.

Eiswasserextrakt wird aus 120 g Menthol, 1400 g Sprit, 25 g Bergamotteöl, 20 g Citronenöl, 5 g Pomeranzenöl (bitter), 1 g Poleyöl (terpenfreie Öle) hergestellt. Zum Gelbfärben wird Orangentinktur benützt, 100 g Extrakt werden mit 5000 g Wasser verdünnt. **(Büttner, Seifens.-Ztg. 1918, 217.)**

Die „Shampooing water", die im einfachsten Fall aus Wasser, Sprit, Salmiakgeist, Natriumbicarbonat und Riechstoff bestehen, werden in neuerer Zeit durch die Kopfwaschpulver ersetzt, die man zur Erzeugung eines dichten Schaumes auf dem Kopfe mit Wasser verrührt. Sie bestehen aus kohlensaurem Kali, Borax und gepulverter medizinischer Seife, letztere erzeugt den starken dichten Schaum. Die intensive Benetzung des Haares durch den starken Seifenschaum hat wohl hohe reinigende Wirkung, jedoch den Nachteil, fettlösend zu wirken, so daß es nötig ist, nach Anwendung dieser Mittel Kopfhaut und Haare genügend einzufetten. **(Techn. Rundsch. 1909, 505.)**

Das Präparat „Shampoon Schwarzkopf" besteht nach einer Notiz in **Seifens.-Ztg. 1913, 150** aus 17½ Tl. verwitterter Krystallsoda, 7½ Tl. Marseiller Seife und etwas Parfüm.

Nach einem Referat in **Pharm. Zentrh. 1912, 1288** wird eine flüssige aromatische Kopfwaschseife gewonnen durch Verseifen von 1 l Baumwollsamenöl mit einer Lösung von je 80 g Ätzkali und Ätznatron in je 500 ccm Wasser und Weingeist. Nach der durch häufiges Schütteln bewirkten Verseifung wird mit Wasser auf 2 l aufgefüllt, worauf man 30 g Pottasche und 12 ccm Terpinol zufügt. Evtl. wird die Seife mit Evergreen A oder anderen Farbstoffen grasgrün gefärbt.

Zur Herstellung eines schäumenden Haarwassers löst man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 392** 8 g Kernseife, 20 g Natriumbicarbonat, 10 g Pottasche, 30 g Salmiakgeist und 50 g Glycerin in 2400 g Wasser, setzt eine Lösung von 15 g Geraniumöl, 20 g Bergamotteöl und 25 g Pomeranzenöl in 2400 g Spiritus zu, läßt absitzen und filtriert. Vgl. auch **S. 616.** Haarwaschwasser: 8 Tl. Salmiakgeist werden mit 8 Tl. fettem Mandelöl innig vermischt, worauf man 30 Tl. Rosmarinextrakt und 2 Tl. Muscatblütenöl zusetzt, heftig durchschüttelt und schließlich allmählich 75 Tl. Rosenwasser zusetzt. Seifenwaschwasser für Haarpflege: 15 g Transparentseife werden fein geschabt, in 1 l Rosenwasser nebst 2 g Saffran gekocht, worauf man nach erfolgter Lösung der Seife weitere 3 l Rosenwasser und schließlich ½ l rektifizierten Weingeist sowie ¼ l Rondeletia zusetzt. Das Wasser wird 3 Tage stehen gelassen und dann erst auf Flaschen gefüllt.

Shampopowder: I. 22,5 Tl. Borax, 30 Tl. verwittertes, kohlensaures Natron (Natr. carb. siccum), 15 Tl. Quillajaextrakt, Parfüm nach Bedarf. II. 90 Tl. Borax, 180 Tl. Natr. carb. siccum, 90 Tl. gepulverte Kernseife, Parfüm nach Bedarf. III. 30 Tl. Borax, 30 Tl. Natr. carb. siccum, 1,2 Tl. Campher, 10 Tropfen Rosmarinöl. IV. 90 Tl. Borax, 5 Tl. Campher, 2,5 Tl. pulverisierte Cochenille, 25 Tropfen Rosmarinöl. Jede dieser Portionen erfordert zur Lösung 1200 g Wasser. **(Seifens.-Ztg. 1908, 846.)**

521. Mittel gegen den Haarausfall.

Kann, A., Der Haarausfall, seine Ursache und Behandlung. Berlin 1913.

Über die Behandlung des Haarausfalles mit Quarzlicht siehe **F. N. Meyer, D. med. Wochenschr. 1918, 44.**

Je nach der Art des Haarschwundes ist die Behandlung der Kopfhaut nach **Saalfeld,** Kosmetik, Berlin 1908 eine verschiedene. Es wird z. B. empfohlen, wenn der Haarausfall als Folge entzündlicher Prozesse der Kopfhaut oder als Folge von Allgemeinkrankheiten auftritt, das gut gereinigte Haar mit überfetteter Chininseife zu waschen und die Kopfhaut sodann mit einer Lösung von 25 Tl. Campherspiritus, 5 Tl. Ricinusöl und 100 Tl. Lavendelspiritus zu behandeln, während bei kreisförmigem Haarschwund eine Lösung von 0,3 Tl. Sublimat, 30 Tl. Lavendelspiritus und 200 Tl. destilliertem Wasser gute Dienste tun soll; der unter Schuppenbildung stattfindende Haarausfall wird am besten behandelt, wenn man den Kopf mit überfetteter Chininseife wäscht, abends eine Pomade aus 5 Tl. Schwefelblumen und 50 Tl. irgendeiner Salbengrundlage auflegt, früh mit derselben Seife auswäscht und nachträglich eine Lösung von 2 Tl. Ricinusöl und 5 Tl. Resorcin in 120 Tl. Spiritus auf der Kopfhaut verreibt. Alle diese Behandlungsweisen werden zweckmäßig dem Arzte überlassen, da die Ursachen des Haarausfalles sehr verschieden sind und oft nur mikroskopisch festgestellt werden können, so daß häufig, wenn es sich nicht um ganz klare Fälle handelt, mehr Schaden als Nutzen entstehen kann. Das beste Haarpflegemittel bleibt, wie erwähnt, größte Sauberkeit der Kopfhaut und aller Kämme und Bürsten, die man mit ihr in Berührung bringt.

Die alten Hausmittel gegen den Haarausfall bestanden aus Abkochungen von Eichenrinde (250 g), Galläpfeln (35 g), Klettenwurzeln in 1,2 l Wasser oder aus einem warm bereiteten Mandelölextrakt von Lorbeerblättern. **(Kosmos 1857, 47.)**

Zur Herstellung eines Mittels gegen Haarschwund und gegen das krankhafte Ausfallen des Kopfhaares verwendet man nach **H. Antony, Seifens.-Ztg. 1912, 5** mit größtem Erfolge statt des bisher viel benützten Resorcins sein Monoacetat, das als Euresol im Handel ist. Ein solches Haarwasser setzt sich z. B. zusammen aus 700 g Weinsprit, 25 g Euresol, je 2 g Neroli- und Geraniumöl, 1,5 g Canangaöl, 2,5 g Bergamotteöl und 100 g Wasser. Dem Gemenge werden zur Gewinnung fetthaltiger Euresolkopfwässer noch etwa 60 g Ricinusöl zugesetzt, das zugleich als Nährstoff für den Haarboden dient. Zur Gewinnung eines anderen Präparates kann man das Euresol auch mit der achtfachen Menge Lanolin in Salbenform bringen. Ein Schuppenwasser von ausgezeichneter Wirkung wird erhalten aus 500 g Weinsprit, 15 g Euresol, je 100 g Rosenwasser und Infusion Storax, 3 g Bergamotteöl, 4 g Terpineol und je 1 g Aubépine und Irisine. Weitere Vorschriften über Euresolpomaden mit Talg oder Vaselin als Grundlage finden sich im Original.

Ein Haarspiritus wird nach **Pharm. Zentrh. 1911, 1404** hergestellt aus 2 Tl. Salicylsäure, 8 Tl. Euresol, 30 Tl. Ameisenspiritus, 5 Tl. Ricinusöl, 50 Tl. Kölnischem Wasser und 250 Tl. Spiritus. Er verhindert den Haarausfall bei gesteigerter Fettabsonderung (Seborrhöe).

Eine flüssige Euresolseife, die zur Vorbehandlung bei Haarkuren gegen Schuppenbildung und bei krankhaftem Haarausfall dient, besteht nach **H. Antony, Seifens.-Ztg. 1912, 5,** aus einem Gemenge von 1000 g völlig neutraler, evtl. mit etwas Lanolin oder Olivenöl überfetteter, flüssiger Kalicremeseife mit einer Lösung von 50—100 g Euresol in 100 g Alkohol unter Zusatz von 5 g Geranium- und 10 g Bergamotteöl.

Nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1913, 896** erhält man ein sehr verwendbares Schuppenwasser, das man anfangs täglich, später jeden zweiten bis dritten Tag und nach längerem Gebrauch 1—2 mal wöchentlich in den Haarboden verreibt, durch Filtrieren einer Lösung von 0,4 Tl. Salicylsäure, 6 Tl. einfach Chinarindentinktur, 1 Tl. Ricinusöl, 2 Tl. Veilchenspiritus und 100 Tl. 90 proz. Spiritus. Vgl. **Pharm. Zentrh. 1911, 487.** Man gewinnt ein gutes Schuppenwasser auch aus einer Lösung von 20 Tl. Salicylsäure, 50 Tl. Glycerin und 50 Tl. Kölnischem Wasser in 880 Tl. 60 proz. Spiritus.

Das Haarwaschmittel „Pixavon" besteht nach **Techn. Rundsch. 1910, 723** aus einer Mischung von Teer und Kaliseifenlösung. Man kann ein diesem Produkt ähnliches Präparat durch Zusatz von 5% eines gefärbten oder entfärbten käuflichen Teerölpräparates **[270], [479]** (braunes und farbloses Pixavon) zu einer Kaliseifenlösung herstellen.

Nach **Schweiz. Wochenschr. f. Chem. und Pharm. 1911, Nr. 8** ist „Pisaptan" eine flüssige, geruchlose Haarwaschteertanninseife, die man durch Lösen von Holzteer und Tannin in einer überfetteten, aus Olivenöl hergestellten Kaliseife erhält.

In ähnlicher Weise wirkt nach **Pharm. Zentrh. 1910, 113** das Anthrasol. Man mischt z. B. zur Herstellung eines Haarwassers 3 Tl. Anthrasol, 2 Tl. Eucalyptol, 3 Tl. Resorcin, 7 Tl. Glycerin, 120 Tl. Sprit und 15 Tl. Ricinusöl.

Über Haarwässer mit „Eucupinzusatz" s. **[510].**

Auch den petroleum-, benzin- oder tetrachlorkohlenstoffhaltigen Haarwässern wird eine kräftige antibakterielle Wirkung zugeschrieben, doch muß der durch ihre Anwendung bedingten Entfettung des Haares dadurch vorgebeugt werden, daß man den Präparaten Öle zusetzt. Zur Überdeckung des Geruches fügt man ihnen nach **Techn. Rundsch. 1910, 161** verschiedene aromatische Öle oder Extrakte von Art des Citronellaöles, des Rosmarin- oder Melissenspiritusses, Lavendelöles, Bergamotteöles usw. zu. Man stellt ein solches Petroleumhaarwasser z. B.

her aus 1,25 kg Petroläther, 1 kg Seifenwurzelabkochung, 20 g Linalool, 15 g Lavendelöl, 10 g Bergamotteöl, 5 g Isosafrol, 5 l Spiritus und 1500 ccm Wasser. Vgl. **Seifens.-Ztg. 1913, 533.**

Nach **Krohmayer, Seifenfabr. 1910, 1062** wird zur Verhütung des Haarausfalles empfohlen, den Haarboden mittels eines an einem Stab befestigten Wollballens mit einer Lösung zu behandeln, die aus 2—5 Tl. Paraffinöl und bis zu 100 Tl. rektifiziertem Benzin besteht, oder man verwendet eine Lösung von 2—5 Tl. weißem Vaselin in 100 Tl. reinem Tetrachlorkohlenstoff oder man löst 1,5 g Natriumbicarbonat, in je 80 g Wasser und Weingeist, und fügt je 2—5 g Glycerin und Ricinusöl und 20 g Kölnisches Wasser hinzu. Die Behandlung soll schon in früher Jugend beginnen.

Nach **Therapie d. Gegenw., Oktober 1912** wird als ausgezeichnetes Mittel gegen den gewöhnlichen Haarausfall nach **Krohmayer** eine vor dem Gebrauch zu schüttelnde Schwefelemulsion aus 70 Tl. Weingeist, 10 Tl. Glycerin und 20 Tl. gefälltem Schwefel verwendet, die man zweckmäßig in der Menge von etwa 10 ccm des Abends auf der Kopfhaut verreibt; am nächsten Morgen wird der Schwefel durch Waschen mit Wasser und Seife wieder entfernt. Frauenhaar muß vorher gescheitelt werden, damit das Mittel auf die Kopfhaut gelangen kann; man beläßt dann die dünne trockene Schwefelschicht etwa 8—10 Tage auf der Kopfhaut, worauf man sie am besten unter Zuhilfenahme von Eigelb herauswäscht. Für sehr fettes Haar wird der Schwefel besser mit ebensoviel Reisstärke gemengt in Form eines Puders angewendet. Diese Mittel sollen, wenn die Papille noch nicht verödet ist, ausgezeichnet wirken.

Das kombinierte Haarkurmittel „Lassarsche Haarkur" (jedoch nicht entsprechend der Lassarschen Vorschrift) besteht aus einer mit Holzteer bereiteten flüssigen, 25% Kaliseife enthaltenden Teerseife, ferner aus einem Haarwascher, einem Haarspiritus und einem Haaröl. **(C. Mannich und W. Dühr, Apoth.-Ztg. 29, 249.)**

Vorschriften zur Herstellung von Haarwässern mit Honig, Birksensaft, Birkenknospenöl usw. finden sich z. B. in dem Buche von **G. H. Askinson** (l. c.).

Ein den Haarboden stärkendes und die Schuppenbildung verhinderndes Haarwasser wird nach **J. Mann, S. 266,** hergestellt aus 6000 g Sprit, 60 g Ricinusöl, 50 g Chinarindeninfusion, 80 g Perubalsam, 15 g Terpineol, 2 g Canangaöl, 1 g Muguet, 3000 g destilliertem Wasser und 500 g Milchzucker. Ähnlich diesem Eau de Quinine ist der Doti-Extrakt, ein gelb gefärbtes, parfümiertes Haarwasser, das 0,36% Essigsäure, 28 Vol.-% Alkohol und 2,32% Chininhydrochlorid als wirksamen Bestandteil enthält. Andere Präparate ähnlicher Art enthalten statt des Perubalsams präz. Schwefel oder Campher, Menthol (kühlende Wirkung), Tannoglycerin (aus 50 g Tannin und 300 g Glycerin) usw. **(Pharm. Ztg. 59, 350.)**

522. Haaröle (-puder); Haarbefestigung (Kräuselwasser), Frisiercreme. Haarfette.

Der Gebrauch dieser Mittel nimmt stetig ab, insbesondere die Pomaden werden fast ausschließlich nur noch für Exportzwecke hergestellt. Die Grundlage der Haaröle kann jedes reine Pflanzenöl bilden, besonders viel verwendet werden Oliven-, Rüb- und Senföl (Sinapol), seltener das teuere, allerdings besonders geeignete Behenöl allein oder im Gemenge mit der gleichen oder doppelten Menge Vaselin. Die Haaröle erhalten ebenso wie die Haarwässer Zusätze von Farb- und Riechstoffen neben Extrakten anregender oder desinfizierender Art (Brennessel-, Klettenwurzel-, Fichtennadelauszüge usw.). Vorschriften zur Gewinnung dieser kosmetischen Präparate finden sich in großer Zahl in den zitierten Werken. Z. B.: Blumenbalsam-Haaröl: 360 g französische Rosenpomade, 360 g französische Veilchenpomade, 1 kg fettes Mandelöl, 8 g Bergamotteöl.

Als Grundlage zur Herstellung kosmetischer Haarpflegemittel eignen sich die in der Menge von etwa 13% in 90 proz. Alkohol löslichen Methyl-, Äthyl- oder höheren Ester der Ölsäure, die überdies dem bisher verwendeten Ricinusöl gegenüber den Vorteil wesentlich größerer Zähflüssigkeit haben und doch die Haare nicht verkleben, sondern ihnen im Gegenteil Geschmeidigkeit verleihen. **(D. R. P. 283 859.)** Nach dem Zusatzpatent verwendet man an Stelle der im Hauptpatent verwendeten Ölsäureester jene einwertiger, aromatischer oder hydroaromatischer Alkohole oder auch alkohollösliche Ester, Mono- und Diester zwei- bzw. dreiwertiger Alkohole von aromatischem oder hydroaromatischem Charakter, insbesondere jener, deren Molekül eine Kohlenstoffkette von weniger als 18 Kohlenstoffatomen enthält. Man verarbeitet also beispielsweise die zu 5% in 96 proz. Alkohol löslichen Cyclohexanol- und Mentholester der Ölsäure oder auch Ölsäurephenyl- oder -kresylester, deren Neigung zu krystallisieren durch Mischung z. B. mit wenig Ölsäureäthylester aufgehoben wird. **(D. R. P. 283 860.)**

Haarölparfüms nach **Seifens.-Ztg. 1904, 5:** I. 30 Tl. Bergamotteöl, 30 Tl. Apfelsinenschalenöl, 30 Tl. Citronenöl, 15 Tl. Lavendelöl, 9 Tl. Rosmarinöl, 9 Tl. Nelkenöl, 4,5 Tl. Cassiaöl, 4,5 Tl. Palmarosaöl, 100 Tl. Olivenöl. II. 10 Tl. Apfelsinenschalenöl, 20 Tl. Lavendelöl, 20 Tl. Cassiaöl, 20 Tl. Nelkenöl, 100 Tl. Olivenöl, 5 Tl. Mirbanöl, 2 Tl. Himbeeräther.

Die Haarpuder bestehen ebenso wie die Gesichtspuder aus einer Grundmasse, z. B. aus gleichen Teilen Talkum und Stärkemehl, $^1/_3$ Tl. Iriswurzelpulver, der doppelten Menge (des Talkums) Kartoffelmehl und einer Spur Ultramarinblau zur Entfernung des gelblichen Scheines. Das Gemenge wird entsprechend parfümiert.

In **Techn. Rundsch. 1911, 456** ist das **Nestlé**sche Verfahren der Herstellung naturgewellten Haares kurz beschrieben, das darin besteht, daß die Haare zuerst über einen Metallcylinder gespannt und dann mit erhitztem Sauerstoff behandelt werden.

Um beim Wellen von Haarersatzstücken das Eindringen des Wassers in die Gewebeunterlage und auch die Kräuselung der Haare zu verhindern, verwendet man mit Leinsamen aufgekochtes Wasser. **(D. R. P. 317 701.)**

Nach **Der Parfümeur 1913** verschmilzt man zur Herstellung eines Perückenwachses je 200 Tl. Dammarharz, Kolophonium, Lärchenterpentin und 400 Tl. Wachs.

Die Haarkräuselwasser enthalten nach **Techn. Rundsch. 1909, 61** als Grundlage und wirksamen Bestandteil ein ganz schwaches Klebmittel von Art des Quittenschleimes, Tragantes usw. Ein einfaches derartiges Präparat erhält man beispielsweise, wenn man 1 Tl. Quittenkörner in etwa 50 Tl. Wasser quellt, dann durchseiht, das Filtrat evtl. noch verdünnt und in geeigneter Weise parfümiert. Oder indem man 150 g Tragant während 48 Stunden mit 4 l Rosenwasser behandelt und die kolierte Flüssigkeit nach Wunsch parfümiert.

Ein leicht entfernbares Haarfixiermittel besteht nach **D. R. P. 329 794** aus einer Emulsion von Tragantschleim, einer alkoholischen Ricinusöllösung und etwas Äther.

Zur Herstellung einer fettfreien Frisiercreme vermischt man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 207** eine Lösung von 1 kg weißer Kernseife in 500 ccm Wasser mit einer Lösung von 300 g Dextrin in 700 ccm Wasser, verrührt dieses Gemenge mit einer Schmelze von 250 g Glycerin, 500 g weißem Bienenwachs und 500 g Walrat bis zum Erkalten und parfümiert schließlich nach Gutdünken.

Nähere Mitteilungen über Frisiercremes finden sich in **Seifens.-Ztg. 1922, 281.**

Zwischen den Haarölen und Pomaden stehen die Haarfette (Cosmetiquepräparate), die nur durch ihre fettige Beschaffenheit haarbefestigend wirken, im übrigen aber Träger für Wohlgerüche sind und das Haar wie die Haaröle geschmeidig erhalten sollen. Beispiele nach **Seifens.-Ztg. 1915, 702:**

Vanillefett: 10 000 g präparierter Talg, 10 g Vanillin.

Markcreme: 1 kg Schweinefett, 1 kg fettes Mandelöl, 60 g Palmöl, 4 g Nelkenöl, 30 g Bergamotteöl, 100 g Citronenöl.

Orange - Blumencosmétique: 3000 g Grundfett, 400 g Orangepomade Nr. 30, 2 g Heiko-Neroliöl, 6 g Portugalöl, 4 g Petitgrainöl, 5 g Bergamotteöl, 1 g Anisaldehyd, 1 g Linaloeöl, 1 g Citronenöl.

Reseda - Blumencosmétique: 3000 g Grundfett, 400 g Resedapomade Nr. 30, 5 g Bassilicumöl.

Veilchen - Blumencosmétique: 3000 g Grundfett, 400 g Veilchenpomade Nr. 24, 1 g afrikanisches Geraniumöl, $^3/_4$ g Iraldéinetinktur (1 : 10), 10 g Bergamotteöl, $1^1/_4$ g Irisöl, $1^1/_4$ g Jasminöl (H. & R.), $1^1/_2$ g Moschusinfusion, 9 g Cedernholzöl.

Vanillecosmetique: 2000 g Grundfett, 1000 g Vanillefett, 6 g Vanillin, 10 g afrikanisches Geraniumöl, 5 g Citronenöl, 10 g Toluinfusion.

Veilchencosmétique: 2000 g Grundfett, 1000 g Tonkafett, 20 g Irissolution (1 : 10), 5 g Iraldéinetinktur (1 : 10), 15 g Bergamotteöl, 10 g Moschusinfusion.

Heliotrop - Blumencosmétique: 3000 g Grundfett, 400 g Heliotroppomade Nr. 30, 15 g Heliotropin, 2 g Cumarin, 2 g spanisches Geraniumöl, 2 g Heiko-Neroliöl, $^1/_2$ g Moschusinfusion, 3 g Bergamotteöl, 6 g Laudanuminfusion.

523. Pomaden.

Schon im alten Rom wurden die Pomaden, wie aus der Untersuchung der in einem Grabe gefundenen gelben Salbe hervorgeht, aus denselben Ausgangsmaterialien bereitet wie heute. Jene Salbe bestand aus einem Gemenge von Bienenwachs mit Fett, das einen Zusatz von Storax und Terpentinöl enthielt, anscheinend durch Henna gefärbt und mit Wein angefeuchtet worden war. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 449.)**

Das Grundfett für Pomaden stellt man nach **H. Mann, S. 281,** wie folgt her: Man kocht 50 kg bestes Schmalz mit einer Lösung von 2 kg Salz und 1 kg Alaun 2 Stunden, schöpft das Fett ab und erhitzt es in dem gereinigten Kessel, bis es blank wird und kein Wasser mehr enthält. Dann hängt man ein in einem Gazebeutel befindliches Gemenge von 2 kg pulverisiertem Benzoeharz und 1 kg Borsäure in das Fett ein, verrührt es nach 24 Stunden (nach Entfernung des Beutels) mit 1 kg Ceresin und 20 kg weißem Vaselin und bewahrt das so erhaltene Grundfett an einem kühlen luftigen Orte auf. Die Zusätze zu den Pomaden richten sich ebenso wie bei den Haarwässern nach dem Verwendungszweck. Billigere Pomaden werden mit einem aus Ozokerit und Vaselin bestehenden Grundkörper hergestellt.

Beispiele nach **Seifens.-Ztg. 1911, S. 905** u. **928:** Vaselinhaarpomadenkörper: 20% rein weißer, doppelt raffinierter Ozokerit, 80% weißes, schein- und geruchloses Vaselinöl werden zusammengeschmolzen, nach dem Abkühlen auf etwa 60° gefärbt und bei etwa 45—47° parfümiert und ausgefüllt. Rot färbt man mit Alkannin, gelb mit Orleanfarbe oder Cadmiumgelb, grün mit fettlöslichem Chlorophyll. Um diesen Haarpomaden den Charakter von Fettpomaden zu geben, werden dem Grundkörper 25% reiner Rindertalg oder 40% Lanolin beigegeben. Zur

Herstellung einer festen, in Stangenform gießbaren Pomade werden 12,5% Ozokerit, 15% amerikanisches Harz WW, 10% Japanwachs, 40% feinster Talg und 22,5% Vaselinöl verschmolzen.

Vaselinpomaden nach **Seifens.-Ztg. 1915, 393**: I. 800 g Ceresin, weiß oder gelb, 4500 g entscheintes Vaselinöl, 25 g Gingergrasöl, 40 g süßes Pomeranzenöl, 5 g Nelkenöl, 30 g Citronellöl. II. 60 g Ceresin, weiß oder gelb, 80 g ff. präparierter Talg, 400 g entscheintes Vaselinöl, 4 g süßes Pomeranzenöl, 2 g Nelkenöl, 2 g Palmarosaöl. III. 100 g Ceresin, weiß oder gelb, 300 g Paraffinum liquidum, 100 g gelbes Vaselinöl, 5 g Bergamotteöl, 4 g Citronenöl, 2 g afrikanisches Geraniumöl.

Stangenhaarpomade besteht nach **Seifens.-Ztg. 1904, 6** aus: 3000 g naturgelbem Ceresin, 3000 g Rindertalg, 3200 g hellem Harz und 300 g Öl. Gefärbt wird mit Orlean zu blond, Rebenschwarz zu schwarz, Kastanienbraun zu braun und mit 250—350 g Pomadenparfüm parfümiert. Oder: 1 kg Benzoepomade, 1 kg weißes Wachs, 1/2 kg Jasminpomade, 1/2 kg Tuberosenpomade, 8 g Rosenöl; oder: 1 kg Rindertalg, 1/2 kg Wachs, 60 g Bergamotteöl, 8 g Zimtkanienöl, 4 g Thymianöl.

Olivenharzpomade nach **Seifens.-Ztg. 1904, 6**: 1500 g gelbem Ceresin, 3750 g gelbes hartes Vaselin, 750 g Rindertalg I, 1825 g helles Harz. Gefärbt wird mit Lederinlösung, parfümiert mit 75—80 g Parfümkomposition.

Ricinusölpomade: 1 kg Tuberosenpomade, 1/2 kg Ricinusöl, 1/2 kg fettes Mandelöl, 60 g Bergamotteöl.

Vorschriften für Pomaden nach **Seifens.-Ztg. 1902, 524**: Rosenpomade: 20 kg weißes Vaselinöl, 5 g weißes Ceresin, 15 g Alkannin, 50 g afrikanisches Geraniumöl, 30 g Palmarosaöl, 20 g Citronenöl.

Kräuterpomade: 20 g gelbes Vaselinöl, 5 g gelbes Ceresin, 20 g Chlorophyll, 50 g Citronenöl, 20 g Nelkenöl, 12 g afrikanisches Geraniumöl, 4 g Krauseminzöl.

Rindermarkpomade: 20 kg gelbes Vaselinöl, 3 kg gelbes Ceresin, 2 kg Rindermark, 15 g Saffransurrogat, 50 g Citronenöl, 20 g Bergamotteöl, 5 g Nelkenöl, 10 g Lavendelöl.

Exportpomaden nach **Seifens.-Ztg. 1915, 702**: 4000 g Grundfett, 1000 g Tonkafett, 50 g Portugalöl, 25 g Nelkenöl. Oder: 4500 g Grundfett, 500 g geläuterter Talg, 30 g Bergamotteöl, 30 g afrikanisches Geraniumöl, 50 g Portugalöl, 50 g Benzoeinfusion.

Rosenexportpomade: 1000 g Grundfett (10 g Farbenfett), 4 g Orgéol extra, 4 g Bergamotteöl, 8 g afrikanisches Geraniumöl.

Vanilleexportpomade: 950 g Grundfett (evtl. mit 10 g Perubalsam), 50 g Ceresin, 3 g Vanillin, 20 g Benzoeinfusion.

Resedaexportpomade: 1000 g Grundfett, 1 1/2 g Bergamotteöl, 1/2 g Vetiversolution (1 : 5), 3 g Iraldéinetinktur (1 : 10), 1 1/2 g Basilicumöl, 1/2 g Resedageraniol, 1 1/2 g afrikanisches Geraniumöl, 6 g Citronellöl.

Pomade divine: 1/4 kg Walrat, 1/2 kg Schweinefett, 3/4 kg fettes Mandelöl, 1/4 kg Benzoeharz, 100 g Vanille werden bei höchstens 90° verschmolzen.

Heliotroppomade: 1 kg französische Rosenpomade, 1/2 kg Vanillehaaröl, 250 g Huile antique von Jasmin, 125 g Huile antique von Tuberosen, 125 g Huile antique von Orangenblüten, 12 Tropfen Bittermandelöl, 6 Tropfen Nelkenöl.

Ordinäre Veilchenpomade: 1 kg Schweinefett, 360 g gewaschene Akazienpomade, 250 g Rosenpomade.

Cirkassische Pomade: 1 kg Schweinefett, 1 kg Benzoepomade, 1/2 kg französische Rosenpomade, 2 kg durch Alkannin gefärbtes fettes Mandelöl, 15 g Rosenöl.

Zur Herstellung von Gurkenpomade verrührt man eine bis zum Erkalten gerührte, evtl. parfümierte Schmelze von 6 Tl. Schweinefett und 2 Tl. Walrat mit 1 Tl. Gurkensaft (alkoholischer Gurkenessenz), bis der Alkohol verdunstet ist.

Eine Schuppenpomade wird erhalten, wenn man dem Vaselingrundkörper, bestehend aus 20% Ozokerit und 80% Vaselinöl, 5% Schwefelblüte und 1% Perubalsam beimengt. Chinapomade besteht nach **Seifens.-Ztg. 1902, 365** aus 20 Tl. Vaselinöl, 5 Tl. gelbem Ceresin, 0,012 Tl. Brillantbraun, 0,050 Tl. Perubalsam, 0,005 Tl. Citronenöl, 0,005 Tl. Bergamotteöl, 0,005 Tl. Nelkenöl und 0,005 Tl. Lavendelöl.

524. Haarfärbemittel allgemein. Naturprodukte.

Über Haarfarben und Haarfärben siehe **Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, III, 188.**

Über die Zusammensetzung und Untersuchung von neun verschiedenen Haarfärbemitteln siehe **Pharm. Ztg. 1908, 600.**

Man unterscheidet natürliche (pflanzliche und mineralische) und künstliche Haarfärbemittel und teilt sie, je nach ihrem wirksamen Bestandteil, ein in: vegetabilische Haarfärbemittel wie Indigo und Henna; bleihaltige Präparate, deren Bleisalze mit dem Schwefel des in den Haaren enthaltenen Keratins ein schwarzes Sulfid geben; Metallsalzfärbemittel, sog. Rasticks, das sind Gemenge von Silber-, Kupfer-, Eisen- und Wismutsalzen mit Extrakten von Galläpfeln oder Pyrogallussäure; schließlich Färbemittel mit Präparaten der organischen Großindustrie, unter denen vor allen Dingen das p-Phenylendiamin in Betracht kommt. Letztere gelangen in neuerer Zeit zu gesteigerter Aufnahme, da man erkannt hat, daß sie keine schädlichen Nebenwirkungen ausüben, doch werden auch die Haarfärbemittel pflanzlichen Ursprunges,

meistens allerdings in unzulässiger Weise im Gemenge mit Bleisalzen, viel verwendet. (**R. Ditmar, Seifenfabr. 34, 1272 u. 1297.**)

Über das schon in der Bibel erwähnte Haarfärbemittel Henna und seine ausgezeichneten Eigenschaften wird in dem Werke von **Clasen** (l. c.) berichtet. Der im Innern der Blätter befindliche Farbstoff fixiert sich in unlöslicher Form auf dem Haar und färbt dieses nach etwa 5—6 Stunden goldgelb bis rötlich, während die richtige braune bis schwarze Haarfarbe aus einem Gemenge der Hennablätter und des „Reng", das ist das gepulverte Laub der Indigopflanze, zusammengestellt wird. Die Hennablätter sind in gepulvertem Zustande im Handel erhältlich.

Zur Herstellung eines stets frisch zu bereitenden Hennapräparates verfährt man nach **A. Chaplet**, Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 219** in folgender Weise: Man pulvert 50 g Henna, 30 g Galläpfel und 20 g Nußblätter, digeriert das Gemenge während 4—5 Tagen mit 80 g 90proz. Alkohol, versetzt den Rückstand mit 100 g destilliertem Rosenwasser, verdünnt mit kochendem Wasser auf 500 g und fügt schließlich noch eine Lösung von 9 g Glycerin und 0,6 g Ylangöl in 5—6 ccm Alkohol hinzu, dann wird das Ganze filtriert. Die Haare müssen bei Anwendung dieser Haarfärbemittel vorher durch Abwaschen mit schwach ammoniakalischem Wasser vollständig entfettet werden, auch muß in einem mindestens 20° warmem Raume mit größeren Mengen der Mischung (etwa 100 g) gefärbt werden, man braucht große Mengen Waschflüssigkeit, kurz das Verfahren ist sehr umständlich, führt jedoch zu einem vollen Erfolg.

Von der chinesischen Tusche abgesehen, die als Pigmentfarbstoff in Lösung mit der doppelten Menge Tragant, der dreifachen Menge Alkohol und der 20fachen Menge Rosenwasser, vorwiegend zum Färben der Augenbrauen verwendet wird, ist neben der Henna der meist verwendete pflanzliche Haarfarbstoff jener der Nußschalen. Diese werden nach **H. Mann, S. 323**, mit 1 proz. Salzwasser zuerst kalt, dann kochend extrahiert, worauf man die Masse abpreßt und das Filtrat zur Gewinnung des fertigen Extraktes auf $^1/_4$ des Volumens eindampft und mit 16% 95proz. Alkohols versetzt. Der Anacardiumsaft **[189]** ist, wegen seiner hautreizenden Wirkung als Haarfärbemittel nicht verwendbar.

In **Dingl. Journ. 133, 314** beschreibt **X. Landerer** die Herstellung einiger im Orient gebräuchlichen Mittel zum Schwarzfärben der Haare. Man erhitzt beispielsweise feingepulverte Galläpfel mit etwas Öl in einer eisernen Pfanne so lange, als noch Öldämpfe entweichen, zerreibt den Rückstand, rührt ihn wiederholt mit Wasser zu einem Brei an, den man immer wieder eintrocknet, und erhält so ein Produkt, das zusammen mit einem schlackenartigen, aus Kupfer und Eisen bestehenden Metallgemisch als Augenbrauenstein oder Haarfärbemittel verwendet wird.

Ein unschädliches, vegetabilisches Haarfärbemittel erhält man durch warme Digestion von 2 Tl. frischer reifer Walnußschalen, 1 Tl. Tormentillwurzeln und $^1/_4$ Tl. Catechu mit 4 Tl. Weingeist, 2 Tl. destilliertem Wasser, 25 Tropfen Salmiakgeist, 40 Tropfen Rosenöl und 10 Tropfen Neroliöl. Man filtriert und preßt die mit Dampf behandelten Rückstände aus. (**D. Ind.-Ztg. 1867, Nr. 20.**)

Ein unschädliches, die Haare braun färbendes Mittel ist huminsaures Ammon. Zur Herstellung einer derartigen Pomade übergießt man Stückchen Torf oder Braunkohle mit Ammoniak. Nach einiger Zeit wird die so erhaltene braune Flüssigkeit mit geschmolzenem Fett und Wachs so lange schwach erwärmt, bis der Salmiakgeist sich verflüchtigt hat und die Mischung bis zum Erstarren des Fettes gerieben. Man kann auch die Braunkohle oder den Torf mit Kalilauge ausziehen und mit der huminsauren, braungefärbten Lauge mit Fett oder Öl eine Seife bereiten, der man ätherische Öle zusetzt, um so eine Art Stangenpomade zu bereiten, die zum Färben der Haare geeigneter ist als eine weiche Fettpomade. (**Elsner, Chem.-techn. Mitt. 1859/60, 77.**)

525. Metallsalzhaltige Haarfärbemittel.

In Betracht kommen in erster Linie Silbernitrat, Kupfer- und Eisenvitriol, die meistens in Kombination mit Pyrogallol, Resorcin usw. angewendet werden. Es sei erwähnt, daß bei Anwendung dieser metallsalzhaltigen Haarfärbemittel nur das Haar selbst bestrichen werden darf, da die Haut ebenfalls leicht angefärbt wird, wodurch schwer entfernbare dunkle Flecken entstehen. Silbernitratflecke lassen sich durch eine wässerige Lösung von Cyankalium und Jodkalium entfernen. Vgl. **Bd. II [848], [617].**

Weitaus die meisten Haarfärbemittel (Reformhaarfarbe, Nüancin, Seegers Haarfarbe, Janckes weltberühmte Haarfarbe, amerikanische Haarfarbe, Fluide imperial, Wunderlichs Haarfärbemittel usw.) bestehen aus Pyrogallussäurelösung und einer zweiten Lösung, die ammoniakalisches Silbernitrat enthält. (**H. Matthes und A. Koehler, Pharm. Ztg. 1908, 600.**)

Nach Mitteilungen von **A. Chevallier, Dingl. Journ. 1850, II, 316,** wurden schon vor der Mitte des vorigen Jahrhunderts silbernitrathaltige Haarfärbemittel und Haarentfernungsmittel, deren wesentlicher Bestandteil Schwefelkalium war, unter den heute noch üblichen Phantasienamen zu hohen Preisen in den Handel gebracht.

Vor der Anwendung silbernitrathaltiger Haarfärbemittel empfiehlt es sich, das Haar mit Schwefelseife zu waschen und mit Schwefelpomade einzufetten, nach der Behandlung mit Silber setzt man das Haar dem Lichte aus.

Die Vorschrift zur Herstellung eines silbersalzhaltigen Haarregenerators, die dem Buche von **H. Mann,** Moderne Parfümerie, **S. 317,** entnommen wurde, lautet: Man löst 25 g Natriumthiosulfat in 625 g destilliertem Wasser und fügt 350 g 96proz. Spiritus hinzu. Dann bereitet

man eine Lösung von 30 g Silbernitrat in 100 g Wasser, setzt soviel 10proz. Ammoniaklösung zu, daß der zuerst entstehende Niederschlag bis auf einen kleinen Rest wieder in Lösung geht, filtriert, füllt mit Wasser auf 1000 ccm auf und vermischt unmittelbar vor dem Gebrauch gleiche Raumteile dieser beiden Lösungen. Dieses dem „Nüancin" ähnliche Haarfärbemittel soll völlig unschädlich sein, im Gegensatz zu dem Präparat „Krinochrom", einer Verbindung von Silbernitrat und Pyrogallussäure.

Nach **Pharm. Post 1910, 788** besteht „Noircier", ein Haarfärbemittel, aus einer ammoniakalischen Silberchloridlösung, einer Lösung von Schwefelleber und einer Lösung von Pyrogallussäure, die man vor dem Gebrauche mengt. „Haarfarbewiederhersteller Janke" besteht aus einer mit Alkohol und Glycerin versetzten ammoniakalischen Silbernitratlösung.

Zur Erzeugung von Haarfärbemitteln verwendet man Mischungen von Silbersalzen mit Tannin, Pyrogallussäure oder Schwefel zusammen mit tierischem Talg, so daß die Bestandteile des Mittels in innige Berührung miteinander gebracht werden und zur Reaktion gelangen, wenn während des Einreibens die Färbewirkung erzielt werden soll, während vorher die einzelnen Bestandteile der Paste, durch das Fett umhüllt, sich nicht miteinander umsetzen können. **(D. R. P. 249 363.)**

Auf das schärfste zu verurteilen sind die bleihaltigen Haarfärbemittel von Art des Haarregenerators Jeffersons aus Rosenwasser, Glycerin, Schwefelmilch und Bleinitrat oder das Luxur-Haarfärbemittel, bestehend in der Hauptsache aus Borax, Schwefel und einer Bleiverbindung. **(Pharm. Ztg. 1916, 509.)**

Ein ähnliches gesundheitsschädliches Präparat, das als vegetabilischer Haarbalsam in den Handel kam, bestand aus einer Glycerin und Schwefelmilch enthaltenden Rosenwasserlösung von Bleizucker. **(F. Zernik, Apoth.-Ztg. 1908, 833.)**

Ebenso wie die Bleipräparate sind auch die Wismutsalze (z. B. citronensaures Wismut, hergestellt nach **Hager, Pharm. Zentrh. 1872, Nr. 46)** als Haarfärbemittel zu verwerfen.

Kalamax, ein Haarfärbemittel, enthält neben unwirksamen weinsauren Kalium- und Ammoniumsalzen 0,682% Wismutoxyd in Form von Wismuttartrat als wirksamen, jedoch schädlichen Hauptbestandteil. **(C. Mannich** und **S. Kroll, Apoth.-Ztg. 29, 309.)**

P. Wolffs Haarmilch Jugentin besteht aus einer Anreibung von je 2,1 g Schwefelmilch und basischem Wismutnitrat mit einer Mischung von 30 g Glycerin, 185 g Wasser und etwas Kölnischem Wasser. **(C. Mannich** und **B. Kather, Apoth.-Ztg. 30, 74.)**

Ein Verfahren zum Färben von Haaren mit Lösungen von Salzen der Pyrogallolsulfosäure in Gegenwart oder Abwesenheit überschüssiger Alkalien oder oxydierender Agenzien und folgende Nachbehandlung der Haarfärbungen mit Eisensalzen zwecks Vertiefung der Nüance ist in **D. R. P. 178 295** und **185 041** beschrieben. Man befeuchtet z. B. das entfettete Haar mit der Lösung von 1 Tl. pyrogallolsulfosaurem Kalium und 2 Vol.-Tl. 25proz. Ammoniak in 2 Vol.-Tl. Wasser, drückt nach einstündiger Behandlung die überschüssige Lösung ab und tränkt das Haar mit einer 0,1proz. wässerigen Eisenchloridlösung. Die dunkelbraune, weder durch verdünnte Essigsäure, noch durch Seifenlösung angreifbare Färbung wird hellbraun, wenn man das Haar vor der Behandlung mit Eisenlösung nicht nur ausdrückt, sondern bis zur Entfernung aller überflüssigen Farbe mit Wasser spült.

Nach einer Notiz in **Seifens.-Ztg. 1903, 449** enthält der Hoffersche Haarfärbekamm einerseits übermangansaures Kali und andererseits eine Pyrogallollösung.

Zum Färben von toten oder lebenden Haaren, Pelzen oder Federn, besonders zum Färben menschlichen Haares, durchfeuchtet man es gleichmäßig mit der Lösung von 40 g Pyrogallol in 1 l Wasser, läßt 10 Minuten einwirken und behandelt ebenso mit derselben Menge einer Lösung von 50 g Ammoniummolybdänat und 100 ccm Ammoniak (0,96) im Liter Wasser, wäscht das Haar dann tüchtig und trocknet es. Die Materialien sind völlig unschädlich und die erzielten Echtheiten der Färbung hervorragend gut. Nach dem Zusatzpatent ersetzt man das Ammoniummolybdänat durch das Kalium- oder Natriumsalz und das Pyrogallol durch Brenzcatechin oder o-Phenylendiamin. **(D. R. P. 291 138** und **293 232.)** Nach dem weiteren Zusatzpatent dienen als organische, aromatische Verbindungen auch hier wieder Gerbsäure, Pyrogallol, Brenzcatechin und o-Phenylendiamin, und auch hier vermag man durch Zusatz von Metallsalzen Farbentönungen zu erzielen. **(D. R. P. 293 232.)** Schließlich läßt sich das Verfahren auch zum Färben von Leder, Seide, Baumwolle, Holz und Papier und zur Herstellung von Wasser-, Öl- und Lackfarben verwenden. **(D. R. P. 294 572.)**

526. Organische Verbindungen (Phenole, Basen) zur Haarfärbung. Bleichen der Haare.

Nach **M. Larcher,** Parfümerien, Hannover 1907, läßt man zur Herstellung eines Mittels, das, 7 Tage hintereinander aufgetragen, das Haar schließlich tiefschwarz färbt, eine mit 5 l Rosenwasser und 150 g 36grädiger Natronlauge versetzte Lösung von 500 g Pyrogallol in 200 ccm Spiritus offen stehen und zieht sie dann auf Flaschen. Das Pyrogallol ist jedoch nach **E. Erdmann, Münch. med. Wochenschr. 1906, Nr. 8** als Haarfärbmittel nicht unbedenklich.

Dieselbe Vorschrift, jedoch ohne Mitverwendung von Alkali, wurde von **Wimmer** schon in **Berzelius' Jahresber. 1846, 500** veröffentlicht.

Die Haarfärbeverfahren, bei denen der Farbstoff auf den Haaren selbst durch direkte Oxydation gebildet wird, haben den Nachteil, daß das Mengenverhältnis zwischen der überdies viel-

fach auch giftigen oxydierbaren Substanz und dem Oxydationsmittel schlecht zu regeln ist, so daß Ungleichmäßigkeiten der Färbung auftreten. Besser sollen sich in dieser Hinsicht die aus Phenylendiamin bereiteten Haarfärbemittel verhalten.

Nach **D. R. P. 196 674** versetzt man zur Herstellung eines Haarfärbemittels 6 g p-Phenylendiamin, in 300 g warmem Wasser gelöst, mit 2,5 ccm einer neutralen 10 proz. Goldchloridlösung. Der Farbstoff, der sich sofort abscheidet, wird durch Zugabe von Bisulfit gelöst und die entstehende klare, ungiftige Lösung, die die Leukoverbindung des Farbstoffes enthält, zum Färben benützt.

Nach **E. P. 11 044/1910** übt das p-Phenylendiamin in Haarfärbemitteln keine hautreizende Wirkung aus, wenn man es zusammen mit derselben Gewichtsmenge krystallisiertem Natriumsulfit verwendet.

Nach **D. med. Wochenschr. 1911, 926** werden dem als Haarfärbemittel verwendeten Paraphenylendiamin die hautreizenden Eigenschaften genommen, wenn man es mit Wasserstoffsuperoxyd zu dem hochmolekularen Farbstoff der **Bandrowski**schen Base oxydiert; durch Reduktion erhält man eine Leukoverbindung, die man auf das Haar aufträgt, woselbst durch den Luftsauerstoff oder durch Oxydationsmittel die Farbe hervorgerufen wird.

Die Anwendung des p-Phenylendiamins fällt unter das Giftgesetz, und in der Tat verursachen Haarfärbemittel, die diese Base enthalten, Entzündungen der Kopfhaut. Dieselbe Eigenschaft besitzen andere reine Basen, die sich vom Diphenylamin, Naphthylamin oder vom Aminophenol ableiten. Unschädlich sind hingegen die sulfurierten Produkte und unter ihnen vor allem die o-Aminiphenolsulfosäure und die p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure (**D. R. P. 179 881**), die unter dem Namen Eugatol als einwandfreie Haarfärbemittel in den Handel kommen. Die Sulfosäuren werden in 4 proz. wässeriger Lösung unter Zusatz von 2% Soda angewendet und wie andere Basen mittels Wasserstoffsuperoxydes entwickelt. Sie färben das Haar echt und in jedem gewünschten Ton. (**E. Erdmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 1053.**)

Nach **D. R. P. 234 462** erhält man ein unschädliches Haarfärbemittel durch Lösen von $2^1/_2$ Tl. p-Toluylendiamin und 5 Tl. krystallisiertem, neutralem Natriumsulfit in 100 Tl. Wasser. Diese Lösung wird mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt und auf das Haar aufgetragen oder man behandelt das Haar zunächst mit der Lösung und nachträglich mit dem Oxydationsmittel. Das Präparat ist als „Primal“ im Handel.

Nach **F. Klein, Friseurztg. 1913, Nr. 1** u. **5** verfährt man zur Färbung des Haares mit Primal in folgender Weise: Das gründlich gewaschene und getrocknete Haar wird mittels einer Bürste zuerst mit der Toluylendiaminlösung bestrichen, worauf man 10 Minuten wartet und inzwischen die Sulfitlösung herstellt. Beim Aufstreichen dieser zweiten Lösung entsteht zunächst eine leuchtend grüne Farbe, die nach wenigen Sekunden verschwindet und in die gewünschte Nüance übergeht. Nach weiteren 10 Minuten wäscht man das Haar kräftig aus, behandelt evtl. mit etwas Wasserstoffsuperoxyd nach und erzielt so haltbare Farbtöne, die den natürlichen Haarfarben völlig gleichen.

Das Bleichen des Haares erfolgt am besten mit Wasserstoffsuperoxyd, dem man vor dem Gebrauch 1,5% Ammoniak zusetzt. Mit der Zeit wird das so behandelte Haar brüchig und spröde, wenn es nicht häufig eingefettet wird, außerdem wird das bekannte goldblonde Haar der Frauen mit fortschreitendem Alter, wenn der natürliche Bleichungsprozeß vor sich geht, mißfarbig.

Nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 1090** befeuchtet man lebendes Haar, um es dauernd zu bleichen und ihm einen hellblonden Farbton zu verleihen, nach völliger Entfettung durch Waschen mit Ammoniaklösung, die man eintrocknen läßt, mit einer Lösung von Natriumperborat in Wasser (1 : 100) und läßt trocknen. Graues Haar wird in entfettetem, trockenem Zustande mit 6 proz. Kaliumpermanganatlösung behandelt, die man eintrocknen läßt, worauf man mit einer schwach schwefelsauren 10 proz. Natriumthiosulfatlösung nachwäscht. Nach öfterer Wiederholung dieser Prozedur wird das Haar schneeweiß.

527. Haarwuchsfördernde Mittel.

Mittel zur Beförderung des Haarwuchses gibt es in diesem Sinne nicht, sondern die meisten dieser Präparate sind aus unwirksamen, wenn nicht sogar schädlichen Substanzen zusammengesetzt, wenn auch tatsächlich Stoffe existieren, die eine gewisse Reizwirkung auf die Kopfhaut auszuüben vermögen und in diesem Sinne geeignet sind, einen noch nicht sterilen Haarboden günstig zu beeinflussen. Diese Mittel sind in erster Linie das Pilocarpin, Cantharidin, Jodkalium, Chloralhydrat, Pyrogallol und das 2-Naphthol, die in den meisten Fällen mit irgendeiner Salbengrundlage oder als Zusätze zu Seifen verwendet werden. Besonders vorteilhaft ist es, diese Substanzen einem Haarspiritus zuzusetzen, der ihre gleichmäßige Einwirkung auf die Kopfhaut begünstigt und dessen austrocknende Wirkung durch einen Zusatz von Ricinusöl (nicht Glycerin) paralysiert wird. In den meisten Fällen ist jedoch der Ausfall des Haares nach **Eichhoff, S. 68**, bedingt durch eine parasitäre Haarkrankheit, und es ist daher ein antiseptisches Mittel, das diese Ursache zerstört, zugleich auch das beste Haarwuchsmittel, da es die Störung der Haarkeimung unterbindet. Aus derselben Ursache ist auch eine möglichst ausgedehnte Pflege

und Reinhaltung des Haarbodens von ebenso großer Bedeutung wie die größte Sauberkeit der verwendeten Bürsten und Kämme.

Nach **Wiener Drog.-Ztg. 1890, 244** wird ein Pilocarpin-Haarwaschwasser hergestellt durch Lösen von 0,25 g Pilocarpin, 5,25 g Bergamotteöl, ebensoviel Lavendelöl, 3,5 g Rosmarinöl, 10 g Cantharidentinktur und 60 g Ricinusöl in so viel Spiritus, daß die Gesamtmenge 1 l beträgt. Schließlich setzt man noch 10 g konzentriertes Ammoniak zu und verwendet das Haarwasser nach genügender Entfettung des Haares mit boraxhaltigem Seifenwasser.

Über das „Captol" als Haarcosmetikum siehe **J. Eichhoff** (l. c.), **S. 74.**

Der Brennesselspiritus, von dem gesagt wird, daß er die Haarwurzel stärkt und den Haarausfall verhindert, wird nach **Techn. Rundsch. 1808, 635** einfach dadurch hergestellt, daß man Blüten und Blätter der Brennessel zerquetscht, filtriert und mit der doppelten Menge 90proz. Spiritus extrahiert. Der Extrakt wird dann zusammen mit Ricinusöl, Riechstoffen und Färbemitteln wie üblich gemischt, z. B. 5000 Tl. Brennesselinfusion, 180 Tl. Perubalsam, 25 Tl. synthetisches Geraniumöl, 40 Tl. synthetisches Bergamotteöl, 25 Tl. Heliotropin, 100 Tl. Moschustinktur und 1000 Tl. Rosenwasser. Vgl. **H. Mann, S. 261.**

Als haarwuchsbeförderndes Mittel soll sich auch ein Glycerinextrakt der Schoten des roten spanischen (Cayenne-) Pfeffers eignen. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1865, 347.)**

Das Simson - Haarwasser und die entsprechende Haarsalbe besteht aus Keratin, Naphthol, organisch gebundenem Schwefel, Alkali, sowie Spiritus, Glycerin und Wasser bzw. die Salbe aus leicht resorbierbaren Fetten. Beide Präparate sind radiumhaltig. **(F. Zernik, Apoth.-Ztg. 1909, 545.)**

Das als haarwuchsbeförderndes Mittel angewandte Klettenwurzelöl wird wie folgt hergestellt: 300 g gut gereinigte, wasserfreie, möglichst frische, in Linsengröße geschnittene Klettenwurzel (Radix bardanae) werden mit 200 g 80proz. ff. Weingeist befeuchtet, sodann zugedeckt und 24 Stunden unter öfterem Rühren stehen gelassen. Nun gibt man 2400 g Olivenöl hinzu, bringt im Wasser- oder Dampfbad auf 70° R und hält einige Stunden unter öfterem Umrühren bei dieser Temperatur. Nun kommt das Ganze in einen Preßbeutel, wird stark ausgepreßt, 3 Tage stehen gelassen und filtriert. **(Seifens.-Ztg. 1904, 5.)**

Das den Haarwuchs begünstigende Glycerin - Cantharidenwasser erhält man nach Angaben in **Hirzels Toilettenchemie** aus 4 l Rosmarinwasser, 30 g aromatischem Ammoniakspiritus, 60 g Cantharidentinktur und 120 g Glycerin. Das Mittel, das sich sehr gut bewährt haben soll, wird täglich zweimal auf die Kopfhaut aufgetragen. Zur Bereitung der alkalischen Spritlösung mischt man 20 g Salmiak, 30 g Pottasche, 1 g Zimtpulver, 1 g Nelkenpulver und 15 g Citronenschalen. Zur Herstellung der Cantharidenessenz verreibt man 15 g spanische Fliegen mit 1 l fuselfreiem Sprit, schüttelt die verkorkte Flasche wiederholt und filtriert die Tinktur nach etwa 8 Tagen.

Nach Untersuchungen von **N. Zuntz,** die eine wesentliche Differenz des Schwefelgehaltes von Menschenhaar und normalen Eiweißstoffen ergaben, führt eine besondere Ernährung durch die verdaulich gemachten Bestandteile des Hornes zu erheblicher Haarwuchsvermehrung. Bei Versuchspersonen wurde durch diese künstliche Hornernährung (Humagsolan) ein deutlicher Einfluß auf die Steigerung des Haarwuchses, die Festigkeit der Nägel und die Widerstandsfähigkeit der Epidermis gegen Reizungen und mechanischen Schädigungen festgestellt. Auch bei Versuchen an Wollschafen, für die das Präparat Ovagsolan hergestellt wird, ergab sich nach $2^1/_2$ Monaten eine wesentliche Änderung in der Beschaffenheit der Wolle. Das Haar wurde fester, und sein Querschnitt nahm von 6,92 μ auf 8,15 μ zu. **(D. med. Wochenschr. 46, 145.)**

528. Enthaarungsmittel.

Die besten Enthaarungsmittel sind die Schwefel- und Erdalkalien, ferner das Schwefelarsen, letzteres in Form des Auripigments. Sie werden meistens im Gemenge mit indifferenten Substanzen und Kalk zu einem Brei verrührt, den man zwischen 5 und 30 Minuten auf der zu enthaarenden Körperstelle liegen läßt, je nachdem ob Arsen oder z. B. Schwefelnatrium als wirksamer Bestandteil Verwendung fanden. Einen solchen Teig stellt man z. B. her aus 20 Tl. Calciumsulfid, 10 Tl. Stärke und der zur Anteigung des Gemenges nötigen Glycerinmenge. Die elektrolytische Enthaarung, ebenso wie die Anwendung der Arsenpasten ist Sache des Arztes. **(Eichhoff, S. 91.)**

Ein bei längerer Einwirkung allerdings die Haut angreifendes Enthaarungsmittel bestand nach **R. Böttger, Pharm. Zentrh. 1878, Nr. 6,** aus einem befeuchteten Pulvergemisch von 3 Tl. Schlämmkreide und 1 Tl. krystallisiertem Natriumsulfhydrat.

Als Enthaarungsmittel verwendet man nach **Apoth.-Ztg. 1912, 214** eine Salbe, die aus 20 g Vaselin, 5 g Lanolin, 2,5 g Zinkoxyd, 0,3 g Thalliumacetat und 5 g Rosenwasser besteht. Man reibt jeden Abend ein erbsengroßes Stück auf die behaarte Stelle, doch ist das Verfahren sehr langwierig, da der Erfolg erst nach etwa $1^1/_2$ Jahren sichtbar wird.

Ein Enthaarungsmittel wird nach **D. R. P. 54 127** aus dem durch Reduktion von Strontiumsulfat in der Hitze erzeugten Schwefelstrontium, Kieselgur, gefälltem kohlensaurem Kalk, Mehlpulver oder anderen wasserabsorbierenden Körpern hergestellt.

Ein Produkt, das der Hauptsache nach Magnesiumsulfid und Schwefelbarium enthält und dem zur Verdeckung des Schwefelwasserstoffgeruches Citronellaöl, Amylacetat und Menthol

beigegeben sind, ist das „Rasillit" des Handels, das ohne irgendeine schädliche Wirkung auf die Haut und die Haarwurzeln auszuüben, dennoch als Paste aufgelegt ohne Anwendung eines Messers den stärksten Bart entfernen soll. **(Techn. Rundsch. 1910, 6.)**

Nach **A. Stefan** stellt man eine Enthaarungssalbe her, indem man in 85 Tl. einer löslichen Salbe, die aus 3 Tl. Tragantpulver, 5 Tl. 96proz. Spiritus, 50 Tl. reinem Glycerin und 42 Tl. Wasser besteht, ein inniges Gemenge von 5 Tl. Bariumsulfhydrat und 10 Tl. feinster Schlämmkreide einträgt. **(Seifens.-Ztg. 1911, 677.)**

Nach **D. R. P. 107 242** wird ein die Haut nicht angreifendes, haltbares Enthaarungspräparat wie folgt erhalten: Man löscht Ätzkalk statt mit Wasser mit etwa 20proz. Zuckerlösung und sättigt das so erhaltene Calciumsaccharat mit Schwefelwasserstoffgas. Vor dem Gebrauch wird das in gut schließenden, undurchsichtigen Dosen oder Flaschen aufbewahrte Präparat parfümiert, mit etwa 95% Talkum verrührt und als wässeriger Brei auf die zu enthaarende Hautstelle aufgetragen. Nach 10 Minuten kann man den Brei mit den Haaren abwaschen.

Dunkle Barthaare auf Frauenlippen können, wenn man die Anwendung eines Enthaarungsmittels vermeiden möchte, mit Wasserstoffsuperoxyd gebleicht werden.

Ein nicht austrocknendes, leicht von der Haut ablösbares Enthaarungsmittel besteht aus der wirksamen Substanz (Calciumsulfid, Strontiumsulfid), Gummiarabicumpulver und neutralem Seifenpulver, unter Zusatz von Zucker, Zinkoxyd und ähnlichen diesen Mitteln zugesetzten Stoffen. Das Pulver wird vor dem Gebrauch mit Wasser angerührt. **(D. R. P. 152 954.)**

Zur Enthaarung behaarter Körperstellen, insbesondere in der Umgebung von operativ zu entfernenden Furunkeln, trägt man auf die Haut einen unmittelbar vor dem Gebrauch anzurührenden Teig aus 50 Tln. Bariumsulfid und je 25 Tl. Stärke und Zinkoxyd auf. Die Auflösung der Haare erfolgt nach diesem von **K. Weigert in D. med. Wochenschr. 46, 128** angegebenen Verfahren in völlig reizloser Weise.

M. Lerche empfiehlt hingegen als Enthaarungsmittel besonders das Strontiumsulfid neben dem im Handel befindlichen **Unna**schen Depilatorium. **(D. tierärztl. Wochenschr. 28, 99.)**

Nach **D. R. P. 196 617** werden als Enthaarungsmittel Mischungen von Sulfiden mit Persalzen (Barium, Calcium, Natrium, Magnesium und Zink) verwendet. Diese Mittel bewirken eine Abnahme des Haarwuchses, während die bisher gebräuchlichen Alkali- und Erdalkalisulfide wohl das vorhandene Haar wegätzen, aber nicht verhindern, daß die hervorsprießenden neuen Haare allmählich derber und fester werden.

Das Enthaarungsmittel Subito besteht aus einer schwach parfümierten, wässerigen glycerinhaltigen Wasserstoffsuperoxydlösung und ferner aus Stangen, die durch Gießen eines geschmolzenen Gemenges von 1 Tl. Wachs und 3 Tl. Kolophonium erhalten werden. **(Chem. Zentr.-Bl. 1919, II, 878.)**

Andere Enthaarungsmittel des Handels sind z. B.: Mirol: Schwefelstrontium, Stärke und Talkum; Alhaha usw.

529. Bartpflege.

Brillantinen sollen das Haar (insbesondere den Bart) glänzend, geschmeidig und weich machen. Sie bestehen entweder aus einer oder aus zwei getrennten Flüssigkeiten (Sprit und Ricinusöl bzw. aus Sprit einerseits und einem alkoholunlöslichen Öl andererseits) oder sie sind fest und enthalten dann eine Grundlage aus Lanolin, Vaselinöl, Wachs oder Walrat.

Zur Herstellung einer Tubenbrillantine verschmilzt man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 1236** 5 Tl. eines Öles von Art des Olivenöles (für billigere Sorten kann auch Vaselinöl genommen werden) mit 1 Tl. Walrat (oder mit Paraffin oder Ceresin) und färbt mit einem fettlöslichen, grünen Teerfarbstoff oder mit Chlorophyll. Man parfümiert für 6 kg Masse zur Erzielung von Veilchengeruch mit 30 g Benzylacetat, ebensoviel Bergamotteöl und 12 g Iraldeine. Vorschriften für Heliotrop und Phantasiegeruch im Original. Diese Brillantinen müssen, wenn sie kleben sollen, ohne zugleich das klare Aussehen zu verlieren, unter Zusatz von Mastix, Benzoeharz oder Kolophonium hergestellt werden.

Nach **Seifens.-Ztg. 1912, 368** wird eine andere sog. zweiteilige Brillantine hergestellt aus einem Gemenge von 300 g weißem, entscheintem Vaselinöl oder fettem Senföl mit 600 g Weinsprit, das man mit 2,4 g Aubépine, 6 g Terpineol, 4 g Benzylacetat und 0,8 g Hyazinthenöl parfümiert und evtl. mit einer fett- oder spritlöslichen Farbe in den entsprechenden Lösungsmitteln färbt.

Zur Herstellung der sog. „Brillantine cristallisée" verschmilzt man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 801** 10 kg Olivenöl mit 2 kg Walrat, läßt etwa abkühlen, parfümiert mit 80 g Bergamotteöl, 60 g Linalool, 12 g künstlichem Zimtöl und je 40 g Geraniumöl und Terpineol, füllt die heiße Masse in Gläser und läßt diese in einem warmen Raume stehen, damit die Krystallisation langsam erfolgen kann.

Ein Bartbefestigungsmittel besteht nach **H. Mann,** Moderne Parfümerie, aus 300 g Albumin, 8000 g Wasser, 50 g Salicylsäure, 1000 g Havannahonig, 5 g künstlichem Rosenöl, gelöst in 100 g Weinsprit.

Nach **Larcher,** Die Parfümerien, wird ein dem **Haby**schen Bartwasser ähnliches Präparat hergestellt aus 500 g Rosenwasser, 35 g Dextrin, 80 g Spiritus und 2 g Salicylsäure.

Nach **Techn. Rundsch. 1907, 875** löst man zur Herstellung einer Bartwichse 125 g Glycerin und 250 g pulverisiertes arabisches Gummi in 1 l Wasser, fügt 150 g weißes Wachs und 250 g

Marseiller Seifenpulver zu und parfümiert die homogene Masse mit 20 g Bergamotteöl und je 5 g Lavendel- und Rosengeraniumöl.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 1234** wird eine gut klebende Bartwichse hergestellt aus 2000 g weißer Kernseife, 3000 g Wasser, 500 g Gummi arabicum in 1000 g Wasser und einer geschmolzenen Mischung von 2000 g Japanwachs und 400 g hellem Harz; parfümiert wird mit 30 g Bergamotteöl, 60 g Citronenöl und 30 g Nelkenöl oder mit 400 g Citronenöl, 300 g Bergamotteöl, 100 g Terpineol oder 200 g Bergamotteöl, 80 g Aubépine, 250 g Terpineol, 10 g Heliotropin. Oder: 20 000 g Gummiarabicum und 20 000 g Zucker in 23 000 g Wasser lösen, auf 80° erwärmen und vorher geschmolzene 8000 g Stearin damit verarbeiten. Schließlich kommen noch 6500 g Glycerin hinzu und als Parfüm die Mischung von 100 g Bergamotteöl, 25 g Geraniumöl, 100 g Terpineol. **(Vgl. Seifens.-Ztg. 1905, 401.)**

Andere Bartbefestiger enthalten Ylanglösungen, Zucker, Malzextrakt und andere Klebstoffe neben Konservierungsmitteln (Salicylsäure) und Riechstoffen.

Ein Bartwuchsmittel besteht aus 300 Tl. Fett, 200 Tl. Provenceröl, 25 Tl. weißem Wachs, 15 Tl. Walrat, 12 Tl. Fichtenharz, 30 Tl. Canthanridentinktur. Parfümiert wird mit Bergamotte-, Lavendel- oder Rosenöl. **(Seifens.-Ztg. 1902, 408.)**

Als bestes Desinfektionsmittel zur Verhinderung der Bartflechtenübertragung für Rasierstuben eignet sich nach **W. Löwenfeld** 2proz. Formalinlösung. **(Wien. klin. Wochenschr. 32, 942.)** — Vgl. **[481]**.

Mund- und Zahnpflege.

530. Literatur und Allgemeines, Zahnstein, Zahnbürstenersatz, Mundpillen.

Böse, Anleitung zur Zahn- und Mundpflege. Jena 1901. — Rohrer, A., Zahnpulver und Mundwässer. Berlin 1912.

Über Zahn- und Mundpflegemittel siehe auch **B. Zienle, Seifenfabr. 40, 277.**

Je kalkreicher die Zähne sind, und je geringer ihr Glühverlust und ihr Wassergehalt ist, um so widerstandsloser sind sie gegen die Caries, und so erklärt es sich, daß Weißheitszähne und Zähne alternder Menschen, die von Natur aus bzw. mit fortschreitendem Alter großen Kalkgehalt aufweisen, der Zerstörung am meisten anheimfallen. Übereinstimmend damit ist auch, daß Hundezähne wegen ihres geringen Kalkgehaltes wesentlich haltbarer sind als menschliche Zähne; allerdings trifft die weitere Regelmäßigkeit nicht zu, da Hundezähne den größten Wassergehalt und auch den größten Glühverlust zeigen. Das wesentlichste Moment für die Haltbarkeit der Zähne ist demnach der Kalkgehalt. **(Th. Gassmann, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1908, 455.)**

Ein wesentlicher Bestandteil des in erster Linie den Schutz der Zahnsubstanz bewirkenden Zahnschmelzes ist Calciumfluorid. Es lag daher nahe dem Organismus, dem in der Nahrung kaum Fluorverbindungen geboten werden, diese zuzuführen, um so das Material für den Aufbau des Zahnschmelzes zu liefern.

Zur Herstellung leicht resorbierbarer Fluorpräparate erzeugt man aus wasserlöslichen Fluor- und Calcium- bzw. Magnesiumsalzen Fluorcalcium oder Fluormagnesium und schlägt diese zwecks feinerer Verteilung mit Eiweißstoffen oder Kalk- oder Magnesiumsalzen anorganischer oder organischer Säuren durch Adsorption beim Sedimentieren nieder. Man erhält so nach Trocknung mit Alkohol und Äther und gelindes Erwärmen leicht resorbierbare Präparate, die, Nahrungsmitteln zugesetzt, die Härte und Beschaffenheit des Gebisses verbessern. **(D. R. P. 222 716.)**

Zahnpulver und zahnsteinlösende Präparate dürfen keine Bestandteile enthalten, die härter sind als der Zahnschmelz (etwa 6. Härtegrad) und dürfen nicht zur Säurebildung neigen, sondern müssen im Gegenteil die im Munde gebildeten Säuren neutralisieren. Nach eigenen jahrelangen Erfahrungen ist das beste und billigste Zahnpulver ein Gemenge gleicher Teile Schlämmkreide (Härtegrad 3) und Natriumbicarbonat. Letzteres entfernt die vorhandenen Säuren, während die auch nach dem Spülen zwischen den Zähnen verbleibenden Kreideteilchen die Säurebildung verhindern.

Auch die Untersuchungen von **Freymuth** über die baktericide Wirkung von Mundwasser und Zahnpasten, die im Handel üblich sind, ebenso wie jene einer 0,1 proz. $KMnO_4$-Lösung ergaben, daß die billigere Schlämmkreide mit evtl. Pfefferminzzusatz ebenso gute Dienste leistet. **(Pharm. Ztg. 1922, 692.)**

Nach einem Referat über eine Arbeit von **A. Barille, Chem.-Ztg. Rep. 1911, 461** enthält der Zahnstein als Hauptbestandteile 70% Tricalciumphosphat und 8% Calciumcarbonat. Es empfiehlt sich daher zur Verhütung der Bildung bzw. zur Entfernung des Zahnsteines der Genuß kohlensaurer Wässer und saurer Früchte.

Zur Reinigung der Zähne von Zahnstein verwendet man nach **Hager, S. 71**, ein Gemenge von 3 g Milchsäure, 30 g Talkum und 3 Tropfen Pfefferminzöl.

Nach **D. R. P. 236 619** wird ein zahnsteinlösendes Zahnreinigungsmittel hergestellt durch Versetzen einer Lösung von Cellulosederivaten in Aceton u. dgl. mit einem Säurehaloid. Dieses wird im Munde zersetzt und die freiwerdende Halogenwasserstoffsäure soll genügend konzentriert sein, um den Zahnstein zu lösen.

Zur Herstellung zahnsteinlösender Mittel verrührt man 50 Tl. eines entkalkten Gemenges von Kieselgur, Bimsstein und Bolus mit einer wässerigen Lösung von 10 Tl. benzoesaurem Natron

und 1 Tl. Kochsalz unter Zusatz von 25 Tl. einer Mischung von Glycerin und Wasser, fügt weiter eine mittels Benzoesäure neutral gestellte Seifenlösung und schließlich zur Geschmacks- und Geruchverbesserung 5 Tl. eines Gemenges von Thymol und Menthol evtl. mit etwas Rosenöl hinzu. **(D. R. P. 291 565.)**

Ein wirksames Zahnreinigungsmittel enthält nach **Norw. P. 30 955** ein saueres Salz und alkalisch wirkende Stoffe, die bei Feuchtigkeitszutritt aufeinander einwirken. Zunächst reagiert die Masse schwachsauer, löst den Belag des Zahnschmelzes ab und regt die Speichelabsonderung an, später wird die Masse alkalisch, wirkt lösend auf die sauren Bestandteile und neutralisierend auf die schwachsauer reagierende Zahnoberfläche.

Über einen keimfreien Zahnbürstenersatz, der in Gestalt einer Mundpinzette auswechselbare Wattebauschen trägt, siehe **Falkenstein. Ärztl. Polytechn. 1910, Nr. 3.**

Über das Zahnputzmittel „Denton", das aus einem mit Talkum, Menthol und etwas Farbstoff bestrichenen Baumwollgewebe in Form eines Handschuhfingers besteht, siehe **Pharm. Post 1912, 926.**

Veilchenmundpillen: 4000 g Zucker werden gemahlen, mit 1000 g Gummi arabicum, 5 g Carmin und 10 g Weinsäure gut verrieben, 1 g Moschustinktur, 2 g Irisöl, 1 g Jonon und 3 g Sandelholzöl eingearbeitet und soviel Wasser dazu gegeben, daß ein fester Teig entsteht, den man zu Pillen formt. Die Pillen werden schließlich mit Silber überzogen.

531. Zahnpulver.

Zahnpulver, bestehend aus Kreide und Seife oder Kreide mit 30% Borax und 30% Zucker (parfümiert und gefärbt) sind schon in **D. Ind.-Ztg. 1868, Nr. 46** angegeben.

Nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 1258** besteht ein französisches Zahnpulver aus je 20 Tl. kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia, je 5 Tl. chlorsaurem Kalk und gepulvertem Guajacharz, 10 Tl. Borsäure und Pfefferminz- oder Geraniumöl nach Bedarf.

Nach **Bachem, Münch. med. Wochenschr. 1912, 2164** soll das Kaliumchlorat, das häufig in diesen französischen oder ähnlichen Zahnpulvern oder Zahnpasten („Pebecco") mit verarbeitet wird, in der geringen zugesetzten Menge für den Organismus völlig unschädlich sein, wie durch genaue Tierversuche festgestellt wurde.

Kohle-Zahnpulver: 7 kg frisch bereitete, feinst gepulverte Holzkohle, 1 kg präz. Kreide, 1 kg Veilchenwurzel, $^1/_2$ kg Catechu, $^1/_2$ kg Zimtcassienrinde, $^1/_4$ kg Myrrhe. Besser verfährt man nach **D. R. P. 170 076** in der Weise, daß man zur Herstellung eines Reinigungsmittels für Zähne mit einer Stärkeaufschlämmung imprägnierte Watte oder Filtrierpapier verkohlt. Man erhält so zum Unterschied von den üblichen Kohlepulvern aus Birkenholz ein Material, das keine die Zähne schädigenden Teile wie Krystalle oder Körnchen der Holzasche enthält.

Catechuzahnpulver besteht nach **Pharm. Zentrh. 1910, 1108** aus den Carbonaten des Calciums und Magnesiums, 4% eines medizinischen, $2^1/_4$% Thymol enthaltenden Seifenpulvers, 1% Catechu, aromatischen Stoffen und Saccharin.

Zur Herstellung eines Zahn- und Mundpflegemittels verrührt man nach **D. R. P. 191 210** 6 Tl. Calciumhydroxydpulver mit 100 Tl. Wasser und 200 Tl. 3 proz. Wasserstoffsuperoxydlösung und leitet $^1/_2$ Stunde Kohlensäure durch die Mischung. Man erhält so ein feinkörniges Pulver, das durch direktes Zusammenmischen von Schlämmkreide und Calciumsuperoxyd in ähnlicher Homogenität nicht erhalten werden kann.

Nach **D. R. P. 227 907** stellt man sauerstoffabgebende Zahnputz- und -poliermittel dadurch her, daß man die Perborate der Erdalkalien (auch jene von Magnesium und Zink) mit Bicarbonaten oder sauren Phosphaten mengt, die in Berührung mit Wasser durch chemische Umsetzung mit den Metallen der Perborate amorphe unlösliche Salze geben, während sich gleichzeitig Wasserstoffsuperoxyd bildet bzw. Sauerstoff frei wird.

Solche Perhydrolzahnpulver erhält man ferner nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 1067** z. B. durch Vermischen von 2500 g kohlensaurem Kalk, 420 g kohlensaurer Magnesia, 150 g Natriumperborat, 70 g Pfefferminzöl und 4 g Anisöl oder durch Vermahlen von 1000 g kohlensaurem Kalk, 100 g Magnesiumsuperoxyd, 20 g Seifenpulver, 5 g Bergamotteöl und je 1 g Menthol und Anethol.

Zur Herstellung eines Zahnpflegemittels behandelt man nach **Ö. P. Anm. 6940/07** Mastix oder Sandarak bei Gegenwart von Erdalkalioxyden oder -carbonaten mit Natronlauge bis zur Schaumbildung. Dann leitet man schnell Luft oder Sauerstoff ein und erhält so ein feines Pulver, das frei von jedem Seifengeschmack ist.

Ein Hautpolier- und Zahnreinigungsmittel ohne jede Reizwirkung, das kosmetischen Emulsionen, Salben, Seifen, Pasten, Cremes und Pulvern zugesetzt werden kann und sich durch Abwesenheit fremder, saurer oder basischer Bestandteile auszeichnet, besteht aus elektroosmotisch gereinigter Kieselsäure als Grundsubstanz. Die Präparate sind unbegrenzt haltbar und vermöge des Kieselsäurezusatzes von hoher geruch- und sekretbindender Wirkung. **(D. R. P. 300 303.)** Vgl. **D. R. P. 329 672 [507].**

Ein Zahnreinigungsmittel besteht nach **E. P. 3034/1914** aus 1500 g Fluorcalcium, 100 g Kaliumchlorat, 1000 g Tricalciumphosphat, 50 g Fluornatrium, 50 g Fluorammonium, 1000 g Glycerin, 15 g Menthol, 15 g Zimtöl und 15 g Pfefferminzöl.

Zahlreiche weitere Vorschriften finden sich in den zitierten Werken, namentlich in dem Buche von **H. Mann.** Beispiele:

Amerikanisches Zahnpulver: 135 g präzipitierter kohlensaurer Kalk, 30 g Puderzucker, 5 g Benzoesäure, 50 g pulverisierte Veilchenwurzel, 15 g pulverisierte Sepia, 1 g Carmin, 12 Tropfen Rosenöl und 5 Tropfen Macisblütenöl werden im Mörser zerrieben und gesiebt.

Myrrhe- und Boraxzahnpulver: 0,5 Tl. pulverisiertes Natriumbicarbonat, 2 Tl. Borax, 2 Tl. Myrrhe, 4 Tl. Veilchenwurzelpulver, 8 Tl. präzipitierter kohlensaurer Kalk.

Sepiazahnpulver: $^1/_2$ kg gepulverte Sepia, 1 kg präzipitierte Kreide, $^1/_2$ kg Veilchenwurzelpulver, 60 g Citronenöl, 8 g Neroliöl.

Homöopathisches Kreidezahnpulver: 1 kg präzipitierte Kreide, 60 g gepulverte Veilchenwurzel, 60 g gepulverte Stärke.

Chinarindezahnpulver: $^1/_2$ kg feinst gestoßene Chinarinde, 1 kg kohlensaures Ammoniak, 1 kg Veilchenwurzelpulver, $^1/_2$ kg Zimtcassienrinde, $^1/_2$ kg gepulverte Myrrhe, $^1/_2$ kg präzipitierte Kreide, 15 g Nelkenöl.

Chininzahnpulver: 1 kg präzipitierte Kreide, $^1/_2$ kg Stärkemehlpulver, $^1/_2$ kg Veilchenwurzelpulver, 8 g schwefelsaures Chinin werden miteinander gemischt und die Mischung sodann gesiebt..

Campherkreide (Zahnpulver): $^1/_4$ kg gepulverter Campher wird unter Zusatz von etwas Spiritus in einem Mörser fein zerrieben und innig mit $^1/_2$ kg gepulverter Veilchenwurzel und 1 kg präzipitierter Kreide vermengt.

Zuckerzahnpulver: 2 kg feinstes Beinschwarz, 2 kg Veilchenwurzelpulver, 8 g Carmin, $^1/_2$ kg feinst gepulverter Zucker, 4 g Neroliöl, 8 g Rosmarinöl, 15 g Citronenöl, 15 g Bergamotteöl, 15 g Orangeschalenöl, 8 g Rosmarinöl.

Rosenzahnpulver: 1 kg präzipitierte Kreide, $^1/_2$ kg Veilchenwurzelpulver, 15 g Carmin, 8 g Rosenöl, 2 g Santalholzöl.

Mialhé's Zahnpulver: Man verreibt 10 Tl. eines Farblackes (z. B. Fernambuklack) gut mit 15 Tl. Tannin (reine Galläpfelgerbsäure) und mischt hierzu unter fortwährendem Rühren 1000 Tl. feingesiebten Milchzucker und zuletzt eine hinreichende Menge von Minzöl, Anisöl und Orangenblütenöl.

532. Zahnpasten (-seifen).

Zur Herstellung von Zahnpasten sind gute Zahnpulver erforderlich, die man auf 4 Teile mit etwa 1 Tl. medizinischer Seife und der nötigen Menge Glycerin pastos verreibt. Andere Bindemittel, z. B. flüssiges Paraffin oder fette Öle, kommen ihres Eigengeschmackes wegen nicht in Betracht, geringe Zusätze von Seifen zu Zahnreinigungsmitteln sind hingegen nach **Robert, Seifens.-Ztg. 1912, 388** von Vorteil. Die Seifen wirken mechanisch insofern, als sie die Fremdkörper der Mundschleimhaut mit ihrem Schaum umhüllen, so daß diese beim nachfolgenden Spülen mit Wasser mit entfernt werden und chemisch dadurch, daß die Seifen neutralisierend auf evtl. vorhandene Säuren wirken und auch eine gewisse desinfizierende Wirkung ausüben, besonders dann, wenn man warmes Wasser anwendet.

Zahnpasten müssen in absolut bleifreien Tuben zum Versand gelangen, da die mehr oder weniger chemisch wirksamen Bestandteile der Pasten als Lösungsmittel für Blei auftreten können, das dann gesundheitliche Schädigungen der Verbraucher herbeiführt. **(Gesundheitsamt 43, 57.)**

Über das Vorhandensein und den Nachweis von Blei in Tubenpräparaten, ferner über die Mengen des von den einzelnen kosmetischen Produkten, z. B. von Zahnpasten, aufgenommenen Bleies siehe **K. Neukam, Chem.-Ztg. 1921, 301.**

Aluminiumtuben sind an Stelle der verzinnten Bleituben zur Aufnahme von Nahrungsmitteln oder kosmetischen Präparaten nur dann gut geeignet, wenn die Berührung zwischen Metall und Inhalt durch eine Wachsschicht verhindert wird. **(Pharm. Zentrh. 1919, 541.)**

Nach Untersuchungen von **A. Beythien** geben innen verzinnte Bleituben an ihren Inhalt sehr wenig Blei, jedoch größere Zinnmengen ab, ebenso werden auch Aluminiumtuben leicht angegriffen, und nur innen mit Acetylcellulose überzogene Tuben sollen dem Angriff der Präparate standhalten. **(Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1922, 47.)**

R. Kobert weist in einer Arbeit über Seifen und Saponine **(Seifens.-Ztg. 1912, 413)** darauf hin, daß ein mit einem Saponinzusatz zu versehendes Mundpflegemittel nicht mehr wie höchstens 3% gepulverte Quillajarinde enthalten darf, da empfindliche Personen bei Anwendung einer größeren Menge dieser saponinhaltigen Stoffe zu Ausschlägen auf den Schleimhäuten des Mundes neigen.

Nach **Apoth.-Ztg. 1911, 411** erhält man eine antiseptisch wirkende Zahnpaste aus 30 g Zinkoxyd, 7,5 g entwässertem Zinksulfat, 10 g Paraform, 7,5 g Thymol, 10 g Kresol, 3,5 g Eugenol und soviel Glycerin als zur Erzielung der pastösen Form nötig ist.

Nach **E. Richter, Apoth.-Ztg. 1909, 859** wird eine Zahnpaste hergestellt aus 1200 g chlorsaurem Kali, 400 g gepulverter medizinischer Seife, 800 g feinster Schlämmkreide, 1200 g Glycerin, 360 g Wasser, 32 g Pfefferminzöl und 7 g Gewürznelkenöl. Art der Herstellung siehe Original.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 423** erhält man eine Arecanuß-Zahnpasta aus 240 g gepulverten Arecanüssen, 60 g Borax, 60 g gepulverter venezianischer Seife, 120 g Veilchenwurzelpulver, 480 g präzipitiertem, kohlensaurem Kalk, 120 g Glycerin, 0,6 g Rosenöl, 0,6 g Nelkenöl, 0,3 g Zimtöl, 0,3 g Wintergrünöl und soviel destilliertem Wasser und Carminlösung als zur Bildung einer rosa

gefärbten Paste nötig ist. Zahnpaste: $^1/_2$ kg Honig, $^1/_2$ kg präzipitierte Kreide, $^1/_2$ kg Veilchenwurzelpulver, 15 g Carmin, 4 g Nelkenöl, 4 g Muscatnußöl, 4 g Rosenöl und Sirup, soviel als nötig ist, um eine Paste zu bilden. Zahnseife: 120 g beste venetianische Seife werden fein geschabt, in möglichst wenig Rosenwasser auf dem Wasserbade geschmolzen, mit 120 g präzipitierten Austerschalen, 60 g Veilchenwurzelpulver, 15 g gepulvertem Catechu (alles fein zerrieben), 10 Tropfen Rosenöl und so viel Carminlösung als zur blaßrosa Färbung nötig ist, versetzt, worauf man die Masse unter Befeuchtung mit Rosenwasser zu einer gleichmäßigen Paste schlägt und sofort in Tuben abfüllt.

Eine Ton-Salzpaste, die man durch Verreiben von milchsaurem Natron in konzentrierter Lösung mit hochadsorptionsfähigem Ton unter Zusatz einer Spur Pfefferminzöl bereitet, eignet sich nach **L. Sarason** deshalb besonders zur Mundpflege, weil das Präparat die Mundfermente unberührt läßt, reinigend wirkt und doch der biologischen Reinigung der Mundhöhle nicht entgegenwirkt. **(Apoth.-Ztg. 31, 621.)**

Zur Herstellung eines Zahnreinigungsmittels bringt man ein parfümiertes Gemisch von 11 Tl. Aluminiumspänen, 33 Tl. Schlämmkreide, 5,5 Tl. Seifenwurzel, derselben Menge Gummi arabicum und 55 Tl. Glycerin in Pastenform. **(D. R. P. 321 784.)**

533. Sauerstoffabgebende Zahnpasten. — Einige Handelspräparate.

Zur Herstellung eines kosmetischen Präparates für Mundpflege vermischt man eine Lösung von 20 Tl. Nitrocellulose in 60 Tl. Aceton mit 20 Tl. Gummi arabicum und gewissen Mengen von Superoxyden und Säuren, die in der Mundhöhle in dem Maße der Umsetzung unter Sauerstoffabspaltung unterliegen, als der Speichel die feinverteilten Gummipartikel auflöst. **(D. R. P. 167 229.)**

Die Zahnpaste Albin enthält in einer aus Calciumsulfat und wässerigem Glycerin bereiteten, durch Pflanzenschleim verdickten Grundmasse 1,8% Wasserstoffsuperoxyd. **(C. Mannich** und **L. Schwedes, Apoth.-Ztg. 27, 536.)**

Über die biologische Zahnreinigung mit Bioxpaste, die bewirkt, daß Speisereste entfernt, ihre schädlichen Zersetzungsprodukte zerstört, Krankheitserreger vernichtet und die Bildung des Zahnsteines erschwert bzw. der angesetzte Zahnstein gelöst wird, siehe **Apoth.-Ztg. 27, 517.**

Zur Herstellung haltbarer Zahnpasten verarbeitet man die üblichen Bestandteile mit Alkohol als Flüssigkeit, wodurch es möglich wird, die bei Anwendung von Seifen stets eintretende Zersetzung der einzuverleibenden Persalze oder Peroxyde zu vermeiden. Eine Zahnpaste, die trotz ihres Gehaltes an Perverbindungen haltbar ist, und das Tubenzinn nicht angreift, besteht aus einem pastösen Gemisch von 10 Tl. medizinischen Seifenpulvers, 5 Tl. Perborat und so viel 90 proz. Alkohol als zur Erhaltung der Konsistenz der Masse nötig ist. **(D. R. P. 315 394.)**

Nach **Seifens.-Ztg. 1912, 768** haben sich die Zahncremes mit einem Gehalt an sauerstoffhaltigen und sauerstoffabgebenden Mitteln durchaus nicht bewährt, da sich das zugesetzte Perborat oder Perhydrol in kurzer Zeit zersetzt. Es ist daher besser Zahnpulver unter Zusatz dieser Mittel herzustellen, da in ihm die zerstörenden Agenzien (Feuchtigkeit und Glycerin) fehlen. Besser soll sich übrigens seiner größeren Beständigkeit wegen nach einer Notiz in **Seifens.-Ztg. 1912, 791** das Magnesiumsuperoxyd eignen, das in Zahncremes auch mit Glycerin zusammen verwendet werden kann.

Zur Herstellung einer flüssigen Zahnseife von Art des im Handel befindlichen Präparates „Sapodont" verseift man nach **Techn. Rundsch. 1912, 277** das blonde Olein des Handels nach Feststellung seines Säuregrades (durch Titration) mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd in Form einer konzentrierten Kalilauge, die man mit etwa der gleichen Menge 96 proz. Spiritus verdünnt. Falls die Masse zu dick sein sollte, setzt man noch bis zur gewünschten Konsistenz Spiritus und Glycerin zu und parfümiert die erhaltene flüssige Seife je nach Geschmack mit Pfefferminzöl, Nelkenöl usw.

Nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1911, 428** werden zahnsteinlösende Zahnpasten à la „Solvolith" wie folgt hergestellt: Man verreibt 25 g Karlsbader oder Wiesbadener Quellsalz mit 25 g präzipitiertem kohlensauren Kalk, 10 g Veilchenwurzelpulver und 15 g medizinischer Seife, fügt 25 Tropfen Pfefferminzöl und 25 g Citronenöl zu und ebenso Glycerin nach Bedarf. Vgl. **Linckersdorff, Pharm.-Ztg. 1911, 258.**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 84** wird eine Zahnseife nach Art des Kalodont hergestellt durch Vermischen von 2000 Tl. pulverisierter Seife und 800 Tl. kohlensaurem Kalk mit so viel Glycerin, daß eine cremeartige Paste entsteht. Man parfümiert mit einer Lösung von 5 Tl. Pfefferminzöl und 5 Tl. Wintergrünöl in 100 Tl. Spiritus. Nach anderen Angaben setzt sich die Kalodont-Zahnpasta zusammen aus: 250 Tl. Calc. carbonic., 80 Tl. Magnes. carb., 500 Tl. Glycerin, 150 Tl. medizinischer Seife. Man färbt mit Carmin und parfümiert mit je 2 Tl. Pfefferminzöl und Cassiaöl.

Ade, schmerzstillende Zahnpasta, ist ein gelbbraunes Gemenge von mit Baumwolle durchsetztem Coniferenharz, Nelkenöl und Paraffin. **(Zeitschr. z. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1916, 289.)**

Zahncreme Kolynos besteht aus 33 Tl. medizinischer Seife, 25 Tl. Schlämmkreide, 20 Tl. absolutem Alkohol, 15 Tl. Glycerin, 3 Tl. Benzoesäure, 2 Tl. Eucalyptusöl, 2 Tl. Pfefferminzöl, 0,5 Tl. Saccharin, 0,25 Tl. Thymol.

Die Pebecco - Zahnpasta enthält als wirksamen Bestandteil chlorsaures Kali.

Der wirksame Bestandteil der Givasan - Zahnpasta ist Hexamethylentetramin, das unter dem Einfluß des alkalisch reagierenden Speichels Formaldehyd abspaltet.

Emloco, eine zahnsteinlösende Zahnpasta, enthält essigsaure Tonerde und ätherische Öle.

Theosanol - Zahnpasta ist eine Alkohol-Zahnseife, die die üblichen Bestandteile des Zahnpulvers mit bleichenden, keimtötenden und geschmackverbessernden Zusätzen enthält. **(Pharm. Zentrh. 1917, 116.)**

Das englische Zahnpflegemittel Cherrytoothpaste enthält neben 30% Stärke, 24% Glycerin, 17% Wasser etwas Carmin als Farbstoff, Nelken, Sternanis, Pfefferminzöl und Moschus, 29% Bimsstein und ist deshalb für dauernden Gebrauch als Zahnpflegemittel nicht zu empfehlen. **(S. Lorenzen, Apoth.-Ztg. 34, 159.)**

534. Mundwässerwirkung. Mundwassertabletten.

Die stärkste antibakterielle Wirkung übt im Mundwasser Sublimat aus, besonders im Gemenge mit Benzoesäure, doch ist diese Kombination ihrer enormen Giftigkeit wegen nicht anwendbar. Formaldehyd ist völlig unwirksam, Alkohol entfaltet seine stärkste bakterientötende Kraft in 50proz. Konzentration. Im Gegensatz zu den im Hinblick auf ihre desinfizierende Wirkung völlig wertlosen ätherischen Ölen: Lorbeer-, Wintergrün-, Wacholderbeer-, Salbei-, Citronen- und Rosmarinöl sind Lavendel-, Pfefferminz-, Terpentin- und Eucalyptusöl starke Konservierungsmittel, besonders das Ajowanöl, das Ausgangsmaterial zur Herstellung von Thymol, das einen wesentlichen Bestandteil zahlreicher moderner Mundwässer bildet.

Über die desinfizierende Wirkung der gebräuchlichen Zahn- und Mundwässer siehe ferner **R. Bassenge, D. med. Wochenschr. 1909, 1436.**

Vgl. **J. Pelnár**, Bakteriologische Versuche über die Wirkung unserer Mundwässer, **Seifens.-Ztg. 1902, 870.**

In **Hygien. Rundsch. 1911, Nr. 8** berichtet **Schneider** über Mund- und Zahnwässer und ihre desinfizierende und antiseptische Wirkung. Verfasser gibt die Zusammensetzung der vier wichtigsten Mundwässer: Odol, enthält als Hauptbestandteil Salol (Salicylsäurephenyläther) neben geringen Mengen Menthol, Saccharin, Salicylsäure und Pfefferminzöl. Perhydrol enthält haltbar gemachtes Wasserstoffsuperoxyd in 3proz. Lösung mit aromatischen Zusätzen. Pergenol ist eine Mischung von Natriumperborat und weinsaurem Natron mit etwas Pfefferminzöl. Pfefferminz - Lysoform besteht aus einer flüssigen Seife, Formaldehyd und ätherischen Ölen.

Außer Stomatol und Perhydrol zeigen die Mundwässer nur eine sehr geringe antiseptische Wirkung, auch ihre desodorierende Wirkung ist nur den zugesetzten aromatischen Substanzen und ätherischen Ölen zu verdanken.

Außer in flüssiger Form werden die Mundwässer auch als Tabletten angewandt, die die wirksamen Bestandteile in wasserlöslicher Form enthalten. Mundwasserpastillen mit Perborat werden z. B. nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1911, 535** durch Tablettierung von 100 g Milchzucker oder Bicarbonat oder je 50 g von beiden, mit 5 g Natriumperborat unter Zusatz von 1—1,5 g Pfefferminzöl hergestellt. Ebenso enthält das feste Mundwasserpräparat Perboral je nach der Art der Bestimmung 6,5—6,8% Natriumperborat, das in üblicher Form in Tabletten gebracht wird. **(C. Mannich** und **S. Kroll, Apoth.-Ztg. 29, 161.)**

Die unter dem Namen Hyperol bzw. Ortizon im Handel befindlichen Toilettenpräparate bestehen nach **C. Mannich** und **L. Schwedes** aus der von **Tanatar** beschriebenen losen Verbindung von Harnstoff und Wasserstoffsuperoxyd, mit einem Gehalt an letzterem von etwa 29,5%. Das wirksame Material ist mit Stärke und Bolus unter Zusatz von Pfefferminzöl zu Pastillen von rund 0,33 g Gewicht verarbeitet. **(Apoth.-Ztg. 27, 1029 bzw. 1360.)**

Über günstige Erfahrungen mit Ortizon, das andere Wasserstoffsuperoxydpräparate an Haltbarkeit und exakter Dosierbarkeit übertrifft und viel langsamer Sauerstoff abspaltet, berichten **R. Weiser** und **F. Friedländer** in **Wiener med. Wochenschr. 1919, Nr. 27.**

Das Wasserstoffsuperoxyd für Mundwasser muß möglichst chemisch rein sein, da es sich nur in diesem Zustande lange genug hält **(Bd. IV [108])**. Ebenso ist es zweckmäßig, dieses Präparat in dunklen Flaschen zum Versand zu bringen, da das Wasserstoffsuperoxyd auch gegen Licht empfindlich ist.

Nach den Untersuchungen von **Droste, Chem.-Ztg. 1913, 1317** dürfen die wasserstoffsuperoxydhaltigen Mund- und Zahnwässer nicht in Aluminiumgefäßen verwendet werden, da sauerstoffabgebende Substanzen das Aluminium mit der Zeit zersetzen.

Zur Herstellung eines Mundwasserpräparates emulgiert man frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd mit Wasser und Thymol, Menthol oder ähnlichen Geschmacksstoffen und erhält eine Säuren neutralisierende Masse, die zum Teil in den Zwischenräumen der gereinigten Zähne zurückbleibt und dort weiterwirkt. **(D. R. P. 171 874.)**

Wirksame Mundwassertabletten sind ferner herstellbar aus: 50,0 Sacch. Lact., 1,0 Gummi arab., 1,0 Likörrot, 0,5 Wasser und Alkohol ana q. s. zum Granulieren. Nach dem Trocknen werden 5,0 Thymol pulv. subt. und 01. Anis stell. 5 Tropfen hinzugefügt. Aus dieser Masse formt man Tabletten von 0,2 Gewicht. Man rechnet eine Tablette auf $^1/_8$ l Wasser. **(Dietel, Apoth.-Ztg. 1914, 827.)**

Zur Gewinnung leichtlöslicher, desinfizierender Mundwassertabletten granuliert man 15 g Natriumfluorid oder Natriumsiliciumfluorid oder das Gemenge beider mit 15 g Weinsäure evtl. unter

Mitverwendung von Bernsteinsäure und 30 g Soda oder Natriumbicarbonat, jedes für sich, mit geringen Mengen ätherischer Öle und Seife, unter Mithilfe von Alkohol nhd verarbeitet das Gemenge zu Tabletten von 0,6 g Gewicht. Man vermag so das stark desinfizierende Fluornatrium in leicht und genau dosierbare Form zu bringen, erzielt zugleich durch die Kohlensäureentwicklung einen durch die ätherischen Öle verstärkten, angenehm erfrischenden Geschmack und andererseits ebenfalls durch die Kohlensäureentwicklung eine lebhafte Durchmischung der Flüssigkeit. **(D. R. P. 281 148.)**

535. Herstellung einiger Mundwässer.

Nach **Techn. Rundsch. 1912, 77** bewährt sich als Mundwasser eine Mischung von Wasserstoffsuperoxyd und 96proz. Alkohol (gleiche Volumteile), der man zur Verbesserung des Geschmackes ein ätherisches Öl zusetzt, das sich dem Wasserstoffsuperoxyd gegenüber indifferent verhält.

Nach **Apoth.-Ztg. 1912, 19** läßt Wasserstoffsuperoxyd nur Anethol, Anisol, Bornylacetat, Eucalyptol, Eucalyptusöl, Fichtennadelöl, Sternanisöl und Thymol unverändert, während die anderen ähnlichen Stoffe (Pfefferminzöl, Zimtaldehyd, aber auch Nelkenöl und Terpineol u. a.) verschieden stark zersetzt werden. Bei Zusatz dieser geschmackverbessernden Substanzen muß hierauf Rücksicht genommen werden. Vgl. **Seifens.-Ztg. 1912, 51.**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 1211** wird ein Wasserstoffsuperoxydmundwasser hergestellt aus 75 ccm 96proz. Spiritus, je 1 g Menthol und Thymol, 180 ccm 3proz. Wasserstoffsuperoxydlösung und 5 ccm Rhataniatinktur.

Ein Mundwasser wird nach **Apoth.-Ztg. 1910, 931** hergestellt aus 25 Tl. Formaldehydlösung, 25 Tl. Eucalyptustinktur und 200 Tl. 80proz. Spiritus oder man vermischt 0,5 Tl. Thymol, 5 Tl. Borax, 2 Tl. Phenol, 200 Tl. Rosenwasser, 15 Tl. Pfefferminzessenz und 300 Tl. Wasser. Weitere Vorschriften im Original.

Nach **Eichhoff** (l. c.), **S. 229,** besteht ein Mundwasser, das sich durch lange Jahre im Gebrauch bestens bewährt hat, aus einer Lösung, die in 100 Tl. Spiritus, je 3 Tl. Benzoesäure und Eucalyptusöl, 15 Tl. Ratanhiatinktur und 1 Tl. Pfefferminzöl enthält.

Ein recht kompliziert zusammengesetztes antiseptisches Mundwasser besteht nach **E. P. 12 731/1911** aus Natriumbicarbonat, den Natriumsalzen der Benzoe-, Salicyl- und Borsäure mit Saccharin, Thymol, Wasser und Carminlösung, dem noch Eucalyptol, Gaultheriaöl, Alkohol und Menthol beigegeben sind.

Zur Herstellung von Angelica-Mundwasser werden 1000 g Weinsprit, 25 g pulverisierte Angelicawurzel, 3 g pulverisierter Anissamen, 6 g Zimtpulver, 3 g Muscatpulver, 10 g Nelkenpulver zusammen 3 Tage in einer Flasche in der Schüttelmaschine geschüttelt und filtriert. Dann setzt man 8 g Pfefferminzöl und 1 g Vanillin zu und färbt mit Cochenilletinktur rot. **(Seifens.-Ztg. 37, 672.)**

Ein aromatisches Mundwasser erhält man aus: 6000 g Infusion Guajakholz, 35 g Anethol, 25 g Italo-Mitcham-Pfefferminzöl, 12 g Eugenol, 10 g Ceylonzimtöl, 320 g Infusion Guajakharz, 1800 g destilliertem Wasser, mit Rotcouleur als Farbzusatz. **(Seifenfabr. 33, 337.)**

Zur Herstellung eines Salbei-Mundwassers mischt man 6000 g Weinsprit, 35 g Salbeiöl, 5 g Krauseminzöl, 15 g Pfefferminzöl, Italo-Mitcham, 1800 g destilliertes Wasser, 1 g Salol. **(Seifenfabr. 1912, 1207.)**

Propäsin als Zusatz zum Mundwasser soll für Personen mit empfindlichem Zahnfleisch sehr angenehm sein. Rezept: 6500 g Weinsprit, 20 g Thymol, 2 g Anethol, 12 g Ceylonzimtöl, 40 g Italo-Mitcham-Pfefferminzöl, 20 g Nelkenöl, 130 g Propäsin, 2200 g destilliertes Wasser, 200 g Infusion Benzoe, 100 g Tinktur Rosenrot. **(Seifens.-Ztg. 40, 285.)**

Zahlreiche weitere Vorschriften zur Herstellung von Mundwässern mit Chinosol (oxychinolinsulfosaurem Kali), Salicylsäure, Saccharin, Salol, Lysol, Phenol usw. als wirksame Bestandteile bringt **H. Mann** in seinem Buche **S. 218 ff.** Beispiele:

Bouquetmundwasser: 15 g Ratanhiatinktur, 10 g Chinatinktur, 5 g Ingwertinktur, 5 g Pomeranzenschalentinktur, 5 g Benzoetinktur, 100 g rektifizierter Sprit, Rosen- und Anisöl nach Bedarf, 2 g Tonkabohnentinktur, 2 g Vanilletinktur, 10 Tropfen Perubalsam.

Veilchenmundwasser: $^1/_4$ l Veilchenwurzeltinktur, $^1/_4$ l Rosenesprit, $^1/_4$ l Weingeist, 5 Tropfen Bittermandelöl.

Myrrhezahntinktur: 1 l starker Weingeist, 60 g Ratanhiawurzel, 60 g Myrrhe, 60 g ganze Gewürznelken. Diese Substanzen werden in einer Flasche mit dem Weingeist übergossen, 14 Tage unter öfterem Schütteln stehen gelassen und sodann filtriert.

Myrrhe- und Boraxzahntinktur: 1 l Weinspiritus (spez. Gewicht 0,920), 30 g Borax, 30 g Honig, 30 g Myrrhe, 30 g rotes Sandelholz. Der Honig wird mit dem Borax zusammengerieben, dann der Spiritus nach und nach zugesetzt, die gepulverte Myrrhe und das Sandelholz zugegeben. Man läßt die Flüssigkeit 14 Tage stehen und filtriert.

Ein adstringierendes Mundwasser besteht nach **Drog.-Rundsch.** aus 100 g Myrrhentinktur, 100 g Chinatinktur, 100 g Ratanhiatinktur, 100 g Quillajatinktur, 20 g Catechutinktur, 20 g Benzoetinktur, 10 g kohlensaurem Kali, gelöst in 30 Tl. heißem Wasser, 5 Tropfen Anisöl und 5 Tropfen Rosenöl. Vor dem Gebrauche umschütteln!

Das Mundwasser des A. P. 1 416 666 besteht aus 65—100 Tl. Hammamelis-Virginiaextrakt, 25 Tl. Alkohol und 10 Tl. Kaliumchlorat.

536. Einige Handelspräparate. — Alkoholfreie Mundwässer.

Ein dem Odol völlig gleichendes Mundwasser erhält man nach **Seifens.-Ztg. 1912, 983** durch Lösen von 25 g Salol, $^1/_2$ g Saccharin, 5 g Pfefferminzöl, 2 g Nelkenöl und 2 g Kümmelöl in 970 g 80proz. Alkohol.

Obwohl die Anwendung des Salols in kosmetischen Präparaten, die Heilmittel sind, verboten ist, kann man es den gewöhnlichen Mund- und Zahnwässern ebenso wie den Streupulvern und Hautcremepräpareten in beliebiger Menge zusetzen und erhält so Produkte, die sich durch hohe Desinfektionskraft auszeichnen und außerdem den vom Publikum gewünschten Vorteil haben, mit Wasser gemischt eine milchige Trübung zu geben, da sich das Salol in Spiritus löst, durch Wasser jedoch aus dieser Lösung ausgefällt wird. Von einigen in **Seifens.-Ztg. 1913, 583** angegebenen Vorschriften sei nur die Herstellung eines Salolzahnwassers aus 600 g Weinsprit, 100 g Wasser, 5 g Anethol, 1 g Salol, 1 g Ceylonzimtöl, 6 g Pfefferminzöl und 1 g Nelkenöl erwähnt; ein Salolstreupulver erhält man beispielsweise durch Vermischen von 500 g Edelweißtalkum und 5 g Salol.

Über die Anwendung des Salols in der Kosmetik siehe **H. Macon, Seifens.-Ztg. 1913, 835.**

Ein früher in Skandinavien vielgebrauchtes Haut- und Mundwasser, „Gahns Amykos" enthält in 100 ccm Wasser 3 g Glycerin, 4 g Borsäure und Pfefferminz- und Nelkenöl im Verhältnis von 3 : 1. **(Chem.-Ztg. 1912, 105.)**

Nach **Apoth.-Ztg. 1909, 664** ist der Hauptbestandteil des Mundwassers „Pergenol" eine molekulare Mischung von Natriumperborat und Natriumbitartrat, die beim Lösen in Wasser in Wasserstoffsuperoxyd, Borsäure und Natriumtartrat zerfällt, worauf die Wirksamkeit des Mundwassers beruht. Wasserstoffsuperoxyd hat übrigens in Form seiner 3proz. Lösung, wie es in den Handel kommt, dieselbe Desinfektionskraft wie eine Sublimatlösung 1 : 1000. Es eignet sich daher in hervorragendem Maße zur Reinigung der Mundhöhle, da es neben dieser starken Wirkung den Vorteil völliger Ungiftigkeit besitzt und nicht wie das vielfach verwendete Kaliumpermanganat einen braunen Niederschlag auf den Zähnen hinterläßt.

Das Nenndorfer antiseptische Mundwasser enthält nach **Apoth.-Ztg. 1910, 912** Kresol und Menthol, während sich das Lenicetmundwasser aus Lenicet, Wasserstoffsuperoxyd und Menthol zusammensetzt.

Das Chininmundwasser besteht nach **Techn. Rundsch. 1908, 571** aus einer Lösung von 500 g Glycerin, 30 g Pfefferminzöl, 15 g Nelkenöl, 5 g Ceylonzimtöl, 250 g Chinatinktur, 100 g Guajaktinktur, 50 g Myrrhentinktur und etwas Cochenille- oder Korallinlösung (als Färbemittel) in 5 l reinem Spiritus.

Eau de Bolot: a) Englische Vorschrift: $^1/_2$ l Cedernholztinktur, $^1/_8$ l Myrrhentinktur, $^1/_8$ l Ratanhiatinktur, 15 Tropfen Pfefferminzöl, 10 Tropfen Rosenöl. b) Französische Vorschrift: 250 g frische Anissamen, 60 g Ceylonzimt, 4 g Gewürznelken, 15 g Cochenille. Diese Substanzen werden innig vermahlen, in einer Flasche mit $^1/_2$ kg 85proz. Weingeist übergossen und 14 Tage lang unter häufigem Schütteln stehen gelassen, dann mischt man noch 15 g Pfefferminzöl zu und filtriert.

Mialhés Zahntinktur für das Zahnfleisch: 100 Tl. Kinogummi und 100 Tl. Ratanhiawurzel werden mit 1000 Tl. Weingeist übergossen und 7—8 Tage unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Nun wird abfiltriert, worauf man 2 Tl. Tolubalsamtinktur, 2 Tl. Benzoetinktur, 2 Tl. Zimtöl, 2 Tl. Minzöl und 1 Tl. Anisöl zugibt. Ein Teelöffel von dieser Tinktur wird in ein halbvolles Glas lauwarmen Wassers gegossen und zum Ausspülen des vorher gereinigten Mundes benutzt.

Zur Bereitung eines alkoholfreien Mundwassers mischt man Thymol und Menthol bzw. Cumarin in äquivalenten Mengen, wodurch ein Öl entsteht, das man durch Milchzucker, Bicarbonat, Persalze, Natriumphosphat oder deren Gemenge aufsaugen läßt, wobei man bestimmte Verhältnisse der aufsaugenden Stoffe und bestimmte Wassermengen zur Anwendung bringt. **(D. R. P. 305 722.)**

Zur Bereitung alkoholfreier Zahn- und Mundwässer bedient man sich einer mit Wasser anzufüllenden Doppelflasche, deren einer Teil Thymol und deren anderer Teil Menthol oder Cumarin oder einen anderen aromatischen Stoff, beide in festem Zustande, in Patronenform enthält. Gießt man nun je 25 ccm, also im ganzen 50 ccm dieser Lösungen in ein Wasserglas und füllt auf, so erhält man direkt das aromatische Mundwasser. Nach Gebrauch ergänzt man den Inhalt der beiden Kammern der Doppelflasche wieder mit Wasser und erhält in kurzer Zeit wieder gebrauchsfertige Lösungen. Die Patronen reichen monatelang, ehe sie als verbraucht erneuert werden müssen. **(D. R. P. 306 890.)**

537. Zahnersatz, Zahnfüllungen. — Amalgame, Metallfüllungen.

Sackur, O., und E. Feiler, Einführung in die Chemie. Ein Lehrbuch für Zahnärzte und Studierende der Zahnheilkunde. Berlin 1911. — Fenchel, Zahnärztliche Metallurgie. — Jung, Laboratoriumskunde des Zahnarztes. — Siehe auch die Kapitel in den eingangs erwähnten Werken; vgl. ferner Jung, Lehrbuch der zahnärztlichen Technik. Wien und Leipzig. Ebda.: A. Sedlaček, Notizen für die Zahnpraxis.

Die zum Plombieren der Zähne gebrauchten Substanzen zerfallen nach **M. L. Grenet** in Amalgame, Zemente und Porzellane (die leichtschmelzbaren Legierungen werden heute kaum mehr verwendet). Die Amalgame werden kurz vor dem Gebrauch durch Anrühren von Legierungen, die 48—36% Zinn und 52—64% Silber enthalten, mit Quecksilber hergestellt. Sie haben den Fehler, zu schwinden, so daß sich ein Zwischenraum zwischen Plombe und Zahn ergibt, außerdem sind sie stark sichtbar, nützen sich aber nur wenig ab. Die leichter abnützbaren Zemente bestehen aus wechselnden Mengen eines pulverigen Gemenges von Zinkoxyd, Kieselsäure und Magnesia (z. B. 83 : 7 : 10) und aus Flüssigkeiten (z. B. 44 Tl. Wasser, 3 Tl. Aluminiumoxyd, 41 Tl. Phosphorsäureanhydrid, 12 Tl. Zinkoxyd). Neuerdings werden Zemente aus Calciumsilicoaluminat bzw. Aluminiumphosphat (als Flüssigkeit) hergestellt. Sie sind dadurch, daß sie kein Zinkoxyd enthalten, der Zahnsubstanz ähnlicher, haften aber schlechter und zersetzen sich schneller als die Zinkoxydplomben. Die Porzellane werden in passend geformten Stückchen mit Zement in die Zahnhöhlen eingekittet. **(Chem.-Ztg. 1909, 610.)**

Das früher zur Füllung der Zähne verwendete Amalgam bestand nach **Pettenkofer, Dingl. Journ. 109, 444** aus 30 Tl. Kupfer und 70 Tl. Quecksilber. Man erhält das auch als Kitt verwendbare Amalgam, wenn man feines Kupferpulver (erhalten z. B. durch Fällung einer Kupfervitriollösung mit Eisen) mit salpetersaurem Quecksilberoxydul befeuchtet, mit heißem Wasser übergießt und die nötige Quecksilbermenge mit dem Brei verreibt. Die Masse erhärtet in einigen Stunden.

Vgl. **Dingl. Journ. 1850, I, 397**: Eine Füllmasse, bestehend aus dem Amalgam der Legierung von 2 Tl. Zinn und 1 Tl. Cadmium mit Quecksilber. Die geraspelte Legierung wird in Quecksilber aufgelöst und der Überschuß durch Leder abgepreßt; sie bildet eine bröcklige Masse, die durch Kneten zwischen den Fingern weich wie Butter wird; die Masse schließt Glasröhren luftdicht und fand mehr Anwendung als das Kupferamalgam, das im Munde schwarz wird, wogegen das Cadmium-Zinnamalgam weiß bleibt.

Eine Legierung zum Plombieren der Zähne, die im Munde rein weiß bleibt, setzt sich nach **Dingl. Journ. 196, 480** zusammen aus 61,1% Zinn und 38,9% Silber und 0,1% Kupfer. Sie wird wie üblich mit Quecksilber angerieben und direkt verwendet. Ihre Härte ist etwas geringer als jene des Kupferamalgams.

Über die für die zahnärztliche Praxis wichtigen Zinn-Silberamalgame siehe die Arbeit theoretischen Inhaltes von **R. A. Joyner in J. Chem. Soc. 1911, 195.**

Nach **R. Bender, Chem. Zentr.-Bl. 1879, 468** ist eine Legierung, die mit Quecksilber gemengt, ein sehr hartes Amalgam bildet und als silberweißes, grobes Pulver in den Handel kam, eine Komposition von 48,32 Tl. Silber, 36,78 Tl. Zinn und 14,72 Tl. Gold. Die Legierung wurde früher vielfach als Ausfüllmittel für Zahnhöhlungen verwendet.

Bei Herstellung von Zahnfüllungsamalgamen verwendet man das Quecksilber in Form des Amalgames eines Alkalimetalles bei Gegenwart von Wasser. **(D. R. P. 179 355.)**

Zur Herstellung von zusammengesetzten Amalgamen für Zahnfüllungen erhitzt man das durch Verreibung von Metallspänen mit Quecksilber entstandene plastische Amalgam vor der Verwendung auf seinen Verflüssigungspunkt zum Zwecke, um eine gleichmäßige krystallinische Struktur zu erzielen, wodurch Farbenveränderung, Schrumpfung oder Ausdehnung der Masse vermieden werden. **(D. R. P. 186 945.)**

Zur Bereitung von farb-, formbeständigem und hartem Feilicht für Zahnamalgam schmilzt man das aus dem Feilicht gewonnene Amalgam ein, wobei das vorhandene Quecksilber zum größten Teile entfernt wird, und raspelt aus dem erhaltenen Schmelzbarren das dichte Feilicht für die zweite Amalgamation. **(D. R. P. 187 046.)**

Zur Herstellung eines antiseptischen Zahnzementes verglüht man nach **D. R. P. 261 464** 100 g Zinkoxyd mit einer beliebigen Menge metallischen Silbers, versetzt das gemahlene Produkt mit 5—40 g eines Silbersalzes, mischt das Ganze innig und trocknet es. Das Produkt wird ebenso wie die Phosphatzemente mit den nötigen Flüssigkeiten angerieben, ist nicht übermäßig hart, so daß es leicht wieder aus den Zahnhöhlungen entfernt werden kann, übt keine Reizwirkungen aus und wird durch den Speichel nicht wie die thymol- oder carbolhaltigen Mittel herausgeschwemmt.

Statt des echten Goldes verwendet man als Zahnfüllmetall stark vergoldete und hierauf zerkleinerte Zinnschuppen. **(D. R. P. 345 777.)**

538. Phosphat- und Silicatzemente.

Über die Reaktionsfähigkeit von zu Zahnfüllungen benutzten Silicatzementen schreibt **B. Haas in Chem.-Ztg. 1928, 60.**

Zur Herstellung von Plombierungsmassen kommen vor allem zwei verschiedene Grundmaterialien in Betracht, und zwar die Zinkphosphatzemente und die Silicatzemente. Zur Gewinnung der ersteren wird reines Zinkoxyd mit einem Phosphorsäuregemisch zu einem schnell erhärtenden Teig verrieben, wobei Konzentration und Zusammensetzung der Flüssigkeit, Präparation des Pulvers usw. insofern eine große Rolle spielen als z. B. ein sehr rasch erhärtendes Produkt aus stark geglühten und fein gesiebten Pulvern resultiert, wenn man zugleich eine dünne Flüssigkeit anwendet, während schwach geglühte oder gröbere Pulver und sirupöse Flüssigkeiten mit oder ohne verschiedenen Zusätzen langsam erhärtende Zemente ergeben.

Die ersten solchen Zahnkitte bestanden nach **G. Feichtinger, Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1858, 325** aus einem Gemenge von 53,15 g Zinkoxyd und 16,56 g Glaspulver, das man vor der Verwendung mit einer Lösung von 19,49 Tl. Chlorzink in 10,8 Tl. Wasser vermischte. Zur Verlangsamung der Erhärtung dieses Kittes setzte man der Masse für 100 Tl. Chlorzinklösung 1 Tl. Borax zu.

Zur Herstellung eines Zahnkittes nach einer anderen älteren Vorschrift (**Kubel, Dingl. Journ. 173, 48**) befeuchtet man Zinkweiß mit konzentrierter Salpetersäure, glüht die erhaltene krümliche Masse in einem hessischen Tiegel, zerreibt das erhaltene sehr harte Zinkoxyd fein und verrührt es mit einer Chlorzinklösung vom spez. Gewicht 1,9—2,0 zu einer knetbaren, sehr schnell erhärtenden Masse. Vgl. **Dullo, D. ill. Gew.-Ztg. 1865, Nr. 20,** und **Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1858, 325.**

Nach **D. R. P. 6045** löst man eine Schmelze von 1 Tl. Calciumphosphat, 10—30 Tl. Zinkoxyd und soviel Ammoniumphosphat als zur Sättigung des Zinkoxydes nötig ist, evtl. unter Zusatz von Magnesia oder Cadmiumoxyd in verdünnter Phosphorsäurelösung, dampft ein und löst das Präparat bei der späteren Verwendung in wenig destilliertem Wasser.

Eine Zahnfüllmasse besteht nach **Hager, S. 93,** aus 3,25 Tl. gebranntem Kalk und 3 Tl. glasiger Phosphorsäure. Man pulvert das Gemisch in einem erwärmten Mörser, drückt das Pulver in die gereinigte und desinfizierte Zahnhöhle ein und feuchtet an, worauf die Masse bald erhärtet.

Eine Zahnfüllmasse läßt sich nach **Norw. P. 21 696** herstellen durch Vermischen der sterilisierten, gepulverten und von den organischen Bestandteilen befreiten Zahnmasse von Menschen oder Tieren mit Chlorzink und Zinkoxyd als Bindemittel.

Zur Bereitung eines glasigen, als Kittmittel verwendbaren Zementes, besonders für zahnärztliche Zwecke, vermischt man Phosphorsäure oder ihre sauren Salze mit durch sie zerlegbaren oder mit ihnen reagierenden Berylliumverbindungen. Die sauere Flüssigkeit entzieht dem basischen Berylliumsilicat Berylliumoxyd, und es hinterbleibt unter Phosphatbildung ein hydratisiertes Silicat. Ein geeignetes Phosphat erhält man durch Fällung einer Lösung von $Be(NO_3)_2 \cdot Be(OH)_2$ mit neutralem Natriumphosphat. (**D. R. P. 162 671.**)

Eine glasig erhärtende, dichte Zahnzementmasse, die auch als Porzellankitt verwendbar ist, sich wenig abnutzt und ohne Politur dauernd Glanz behält, erhält man durch Mischen einer schwerlöslichen, mit Phosphorsäure reagierenden oder durch sie zerlegbaren Berylliumverbindung mit ebensolchen Verbindungen anderer Leichtmetalle einschließlich des Zinks unter evtl. Zusatz von färbenden Stoffen. (**D. R. P. 174 558.**)

Zur Herstellung von Zahnzementen eignen sich Schmelzen z. B. aus 10 Tl. Ätzkalk, 13 Tl. Kieselsäure, 7 Tl. Tonerde und 1 Tl. Oxyd der seltenen Erden (Thorium, Cer, Lanthan, Yttrium, Didym) allein oder im Gemenge gleicher Teile. Man verrührt die fein gemahlenen, gesiebten Schmelzen mit Phosphorsäure oder Lösungen von Phosphaten in verschiedenen Mengen, je nach der gewünschten Abbindedauer des Zementes, und erhält so Massen, die den natürlichen Zähnen gleichen und als unlösliche Phosphate der Aluminiumdoppelsilicate von stark kolloidaler Beschaffenheit gegen die Mundflüssigkeiten widerstandsfähig sind. Überdies verleihen die seltenen Erden den Massen zum Teil erwünschte Färbungen, so z. B. färbt Ceroxyd schwach gelb, Didymoxyd fleischfarbig rosa, während Lanthan und Yttriumoxyd nicht färben, wohl aber den Massen ein weißes, zahnbeinähnliches Aussehen verleihen. (**D. R. P. Anm. St. 17 250, Kl. 30 h.**)

Oder man löst 25 Tl. Phosphorwolframsäure in 100 Tl. Wasser, fällt mit Ammoniak, löst den Niederschlag in überschüssigen Ammoniak, fällt nun endgültig mit einer 10proz. Aluminiumsalzlösung, filtriert den Niederschlag, wäscht, trocknet ihn bei 100°, pulvert und siebt ihn und setzt 10—20 Tl. dieses Phosphorwolframats 80—90 Tl. eines Doppelsilicates von der Zusammensetzung $1\,CaO \cdot 1{,}2\,SiO_2 \cdot 0{,}7\,Al_2O_3$ zu. Das innige Gemisch ergibt im Gebrauch mit Phosphorsäurelösung verrührt den unlöslichen Zement. (**D. R. P. 264 299.**)

Nach **D. R. P. 336 473** gewinnt man plastische, permanente Zahnfüllungsmassen aus den üblichen Silicaten, Phosphaten oder Boraten des Aluminiums und phosphoriger Säure. Diese reagiert energischer als die sonst verwendete Phosphorsäure und führt zu härteren, gegen Speichel widerstandsfähigeren Füllungen.

Zur Herstellung eines Zahnzementes, der durchscheinend ist wie der natürliche Schmelz und sich durch Unlöslichkeit in organische Säuren auszeichnet, dampft man ein Gemenge von 81 Tl. Phosphorsäure vom spez. Gewicht 1,7 und 13 Tl. Tonerdehydrat unter Wasserzusatz auf 110 Teile ein und vermischt diesen Rückstand mit geglühtem und pulverisiertem neutralen Aluminiumorthophosphat für sich oder in Mischung mit etwa 30% eines bei 100° getrockneten Tonerdehydrates zu einer plastischen Masse. (**D. R. P. 175 382.**) Nach dem Zusatzpatent setzt man den Aluminiumphosphat- oder -borat-Tonerdehydratmassen zur Gewinnung eines härteren und zugleich billigeren Zahnzementes Kieselsäure (Feldspat, kalkfreies Glas, Glimmer) zu, glüht und verrührt das gemahlene Produkt mit Lösungen von Aluminium- oder Magnesiumoxyd in Phosphorsäuren zu einer plastischen Masse. (**D. R. P. 186 862.**)

Sehr bruchfeste Zahnzemente von hohem spez. Gewicht erhält man, wenn man die zur Bereitung des Zementes dienenden Pulver nicht einfach mischt, sondern mit Ammoniak aus den betreffenden Salzlösungen ausfällt. (**D. R. P. 329 005.**)

Zur Herstellung von Zahnzementen verdünnt man ein mit Pyrophosphorsäure gesättigtes pulveriges Gemisch von Borsäure, Beryllsäure und Natriumaluminiumfluorid mit

Wasser zur halbflüssigen Masse, erhitzt bis zum Trocknen und Schmelzen, kühlt ab, pulvert und setzt dem Zement vor der Benutzung noch etwas Pyrophosphorsäure zu. **(A. P. 1 172 723.)**

Ein Zahnzementpulver für eine transparente Zahnfüllung wird nach **D. R. P. 196 510** hergestellt aus 4—6 Tl. eines Aluminiumsilicates und 8 Tl. des geschmolzenen Gemisches von 1 Tl. Kalk, 2 Tl. Kieselsäure und 1 Tl. Tonerde. Man rührt das Gemenge vor dem Gebrauch mit Phosphorsäure vom spez. Gewicht 1,5 an, die im Liter 150 g Tonerde gelöst enthält. Das Aluminiumsilicat wird hergestellt durch schwaches Glühen einer Fällung von Wasserglaslösung und Natronlauge mit einer Aluminiumsalzlösung.

Die Erzeugung von farbigen Zahnfüllungsmaterial ist in **D. R. P. 336 218** beschrieben.

Zur Herstellung von Zahnzementen verknetet man nach **D. R. P. 199 664** Aluminiumsilicate allein oder im Gemenge mit Tonerdephosphaten oder -boraten mit Phosphorsäurelösungen. Die Massen sind durchscheinend, ähneln dem natürlichen Zahn, sind hart und unlöslich in Mundsäuren.

Zur Herstellung eines antiseptischen Zahnzementes glüht man ein Gemenge von 100 Tl. Zinkoxyd mit beliebigen Mengen metallischen Silberpulvers, fügt nach dem Erkalten 5—40% eines Silbersalzes zu, mischt, trocknet und verwendet das Präparat als Zusatz zu den bei Herstellung des Phosphatzementes notwendigen Flüssigkeiten. **(D. R. P. 261 464.)**

Nach **D. R. P. 230 578** wird ein für zahnärztliche Zwecke besonders geeignetes Material, das hart, widerstandsfähig und transparent ist und bei 900—1000° schmilzt, hergestellt durch Verschmelzen von Quarz, Tonerdeverbindungen der Alkali- oder Erdalkalimetalle und phosphorhaltigen Stoffen, die in der Zusammensetzung den Zeolithen ähnlich sind. Die gepulverten Schmelzen werden vor dem Gebrauch mit einer Lösung von Tonerdephosphat und Zinkphosphat in konzentrierter Phosphorsäure zu einer plastischen Masse verrührt, die nach dem Erstarren den Porzellanzement liefert.

Zahlreiche Vorschriften zur Herstellung dieser zahnärztlichen Zwecken dienenden Silicatzemente, die man z. B. auch durch scharfes Brennen eines Gemenges von 40% Kaolin, 25% Kieselerde, 15% Kalk und 2% Magnesia erhält und die man mit phosphorsäurehaltigem Wasser in Breiform anwendet, finden sich in **Pharm. Zentrh. 1897, 543.**

Einen glasigen, porzellanschmelzartigen Zahnkitt erhält man durch Verrühren einer pulverisierten Schmelze von Kryolith, Kieselsäure und Calciumoxyd mit irgendeiner Phosphorsäure, die etwas Aluminiumhydroxyd gelöst enthält. Die erhaltene plastische Masse erstarrt zu einem glasurartigen, außerordentlich widerstandsfähigen Zement, der ähnlich wie die transparenten Zahnkitte aus Beryllium-, Aluminiumborat-, -phosphat- oder -pyrophosphatverbindungen hohe Festigkeit besitzt und nicht das tote kalkige Aussehen der Zinkoxydzemente zeigt. **(D. R. P. 306 837.)**

Der Zahnzement der **D. R. P. 336 473** und **337 856** besteht aus einer Mischung von Tonerdephosphatsilicaten mit phosphoriger Säure oder ihren saueren Salzen oder einer derartigen Mischung von beiden, daß man plastische, erhärtende Massen erhält.

Zur Herstellung von Zahnzement aus Phosphorsäure, saueren Phosphaten und Kieselsäure verwendet man letztere in kolloidaler Form als Sol, Hydrogel, Acetogel oder Alkogel. **(D. R. P. 351 016.)**

Zur Steigerung der Härte und Durchsichtigkeit von aus einem Pulver und einer Flüssigkeit bestehenden Zahnzementen setzt man der Masse nach **E. P. 161 868** kolloidale Kieselsäure zu.

Zur Härtung einer Zementmasse für Zahnersatz durch Wärme bedient man sich einer in **D. R. P. 240 623** beschriebenen Vorrichtung.

539. Füllungen mit organischen und keimtötenden Zusätzen.

Ein Zahnzement, der nach Abtötung des Nervs eingelegt wird, besteht nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 986** aus einem vor dem Gebrauch zu mischenden Gemenge von 10 Tl. metallischem Kobaltpulver und 20 Tl. o-Chlorphenol einerseits und 7,5 Tl. Zinkoxyd, 2,5 Tl. Formaldehyd und 15 Tropfen Nelkenöl andererseits.

Die je nach Art der zugesetzten Kupferverbindung roten, weißen oder schwarzen Zahnzemente mit einem Gehalt von Kupferoxyd und Kupferoxydul haben stark keimtötende Wirkung, die durch Zusatz von Kupferjodür, auch zu kupferfreien, Zinkoxyd enthaltenden Zahnzementen proportional der zugesetzten Jodürmenge gesteigert werden kann. **(P. Poetschke,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 460.)**

Zur Herstellung einer anästhesierend und dauernd antiseptisch wirkenden Zahnwurzelfüll-, Zahnpulpadeck- und Überkapselungsmasse verreibt man 1 g p-Aminobenzoyleugenol mit 1—2 Tropfen Eugenol und verreibt weiter diese noch pulverige Mischung mit 0,5 g Paraformaldehyd und 40 g einer aus 200 g Zinkoxyd und 75 g Zinksulfat hergestellten Mischung. Das weiße, fast geruchlose Pulver wird unmittelbar vor dem Gebrauch mit etwas Gummiarabicumlösung verrieben und als plastische Masse zur Wurzelfüllung verwendet. **(D. R. P. 192 082.)**

Zur Herstellung einer zugleich ätzend und schmerzbeseitigend wirkenden Paste für zahnärztliche Zwecke ersetzt man die gebräuchlichen Anästhetica Phenol, Eugenol oder Kreosot durch die Eugenolester der Aminobenzoesäuren. **(D. R. P. 208 098.)**

In **Pharm. Ztg. 1912, 117** sind vier Vorschriften zur Herstellung des Fletscherpulvers und der zugehörigen Flüssigkeiten für zahnärztliche Zwecke angegeben. Ein solches Pulver besteht z. B. aus einem Gemenge von 5 g Mastix, 3 g Zucker, 78 g geglühtem Zinkoxyd und 12 g wasserfreiem Zinksulfat, die zugehörige Flüssigkeit aus einer Lösung von 1 Tropfen Carbolsäure und 80 g Gummiarabicumlösung in 20 g absolutem Alkohol.

Über Herstellung einer in 4—8 Stunden erhärtenden Zahnplombenkomposition aus 5 Tl. Resorcin oder Pyrogallol, 25 Tl. Formaldehyd, 25 Tl. Glycerin oder Zuckerlösung vom spec. Gew. 1,23, siehe **D. R. P. 264 956.** Vor dem Gebrauch wird das Mittel mit 5 Tl. Natronlauge (1,16) gemischt und erhärtet dann in 8—9 Stunden. Glycerin oder Zuckerlösung nehmen an der Reaktion nicht selbst mit teil, wirken jedoch wegen ihrer Zähflüssigkeit verlangsamend auf die Kondensation, die sonst zu schnell und unter zu starker Wärmeentwicklung verlaufen würde.

Bei Herstellung von Zahnwurzelfüllungen verwendet man als Träger der für die Dauerfüllung nötigen Stoffe elastische und schlanke Pflanzenfasern oder pflanzliche Stengel- oder Wurzelteile (z. B. Reisstroh), die man gegen Fäulnis imprägniert und mit dauernd antiseptisch wirkenden Stoffen tränkt. **(D. R. P. 271 589.)**

Zur Herstellung von Zahnfüllmitteln verwendet man die üblichen Phosphat-, Chlorzink- oder Silicatzemente in Pulverform zusammen mit Lösungen, Suspensionen oder Emulsionen von Celluloseacetaten, Celluloselacken, Eiweißarten, Paraffinen, Wachsen usw., die man entweder durch Befreiung vom Lösungsmittel oder durch Behandlung mit Formaldehyd (Leim) oder durch einfaches Koagulieren in der Wärme (Eiweiß) auf dem Pulver niederschlägt, worauf das Ganze getrocknet und pulverisiert wird, um den Überzug teilweise zu zerstören. Man erhält so durch Mitverwendung organischer neben den anorganischen Stoffen weniger spröde Füllmassen, die durch Säuren und Sekrete nicht angegriffen werden und unveränderlich raumbeständig sind. **(D. R. P. Anm. Sch. 41 605, Kl. 30 h.)**

540. Künstliche Zähne, Gebißplatten. — Zahnarztbehelfe.

In **D. R. P. 6045 [538]** ist auch die Herstellung giftfreier, unlöslicher und unveränderlicher Zahnemailmassen aus Zinkoxyd, Magnesia, Kalk oder Barit mit den nötigen Farbstoffen beschrieben. Man verwendet Gemische von Eisen- und Chromsalzen für Ockertöne, Rot und Rosa, Gemische von Cadmium-, Silber- und Eisensalzen für Violettbraun, Platinsalze für Schiefergrau usw. Das Gemenge dieser fein gemahlenen Gläser mit Phosphorsäurelösung gibt dann die künstlichen Zahnmassen oder das Ausfüllungsmaterial für die natürlichen Zähne. Ein anderes Zahnemail, das im Moment der Erhärtung Wärme entwickelt, stellt man her durch Erhitzen eines mit Wasser verkneteten Gemenges von Zinkoxyd mit Magnesia bis zur Weißglut, Vermengen des Produktes mit 10—30% seines Gewichtes an fein zerriebenem Zinkphosphat und Verrühren dieses Präparates mit einer konzentrierten, sauren Lösung von Zinkphosphat. Dem Produkt wird durch Zusatz von 2—5% geschmolzenem Zinksilicat (aus einer Zinklösung durch Fällen mit Wasserglas erhalten) noch größere Härte verliehen.

Eine künstliche, zahnbeinähnliche Masse erhält man nach **D. R. P. 11 253** durch Eindampfen einer Lösung von Zinkphosphat in Phosphorsäure mit Aluminiumphosphat bis zur Sirupdicke.

Oder man stellt eine Zahngrundmasse (Body) nach **Techn. Rundsch. 1913, 49** her aus einem ersten Gemenge von 6 Tl. Feldspat, 3 Tl. Quarz, 1 Tl. Kaolin und aus dem Fluß der aus 8 Tl. Kieselsäure, 4 Tl. calciniertem Borax und 1 Tl. Ätzkali besteht. Man schmilzt zuerst die Stoffe der ersten Grundmasse, pulverisiert die Schmelze und frittet 6 Tl. des Pulvers mit 4 Tl. der Flußmasse und 8 Tl. Asbestpulver. Dieser Zahngrundkörper (bei etwa 1400° zum Biskuit gebrannt) wird mit einem Emailüberzug versehen, der eine dem natürlichen Zahnschmelz ähnelnde Transparenz besitzt und durch Verschmelzen von 700 Tl. Feldspat und 175 Tl. einer aus 120 Tl. Quarz, 30 Tl. calciniertem Borax und 30 Tl. Weinstein zusammengesetzten Fritte bei 1250° hergestellt wird.

Bei der Herstellung künstlicher Mineralzähne schmilzt man die Masse im Tiegel, gießt sie in Formen, preßt und schiebt durch Löcher in der Preßform die Befestigungsstifte in die Masse ein. Man erhält so eine unlösbare Verbindung von Masse und Stift, der auch aus unedlem Material angefertigt sein kann, während man bei der üblichen Herstellung der Zähne in feuchtem Zustande genötigt war, Platinstifte zu verwenden und unter Luftabschluß zu arbeiten. **(D. R. P. 163 816.)**

Bei Herstellung künstlicher Zähne aus Porzellanmasse verwendet man nach **D. R. P. 194 060** für den Teil des Zahnes, an dem die bekannten Befestigungsstifte sitzen, eine Mischung von Porzellanmasse mit einem Metalloxyd (Aluminium, Zinn, Nickel, Zink usw.); die Mischung wird mit den anderen Teilen des Zahnes geformt und gebrannt. Das Metalloxyd wird, ehe es mit dem Porzellanpulver gemischt wird, stark erhitzt.

Zum Brennen künstlicher Mineralzähne mischt man mit Kohlenstoff gesättigte Nickel- oder Nickellegierungsteilchen mit Kaolin, Kieselgur und Quarzsand und erreicht so, daß die aus irgendeiner Legierung bestehenden Zahnstifte Kohlenstoff und zum Teil auch Metall absorbieren und während des Brennprozesses biegsam und oxydationsfrei bleiben. **(D. R. P. 214 282.)**

Zur Erzeugung künstlicher Zähne mengt man der keramischen Masse, um sie vor dem Brennen besser bearbeiten zu können, Mehl, Tragant, Leim oder dgl. in solcher Menge zu, daß die Schwindung der Tonmasse nicht ungünstig beeinflußt wird. **(D. R. P. 292 406.)** Vgl. die Einwürfe von **E. Trab** gegen dieses Patent in **Keram. Rundsch. 1917, 81.**

Eine besonders haltbare Zahnmasse setzt sich entsprechend der Formel

$$\left.\begin{matrix}0{,}74\ K_2O \\ 0{,}26\ Na_2O\end{matrix}\right\} 1{,}14\ Al_2O_3 \left\{\begin{matrix}7{,}830\ SiO_2 \\ 0{,}002\ TiO_2\end{matrix}\right.$$

zusammen aus 81 Tl. Feldspat, 4 Tl. Tonsubstanz und 15 Tl. Quarz im Sinne der Zusammensetzung 68,17 SiO_2; 16,72 Al_2O_3; 0,23 TiO_2; 10,08 K_2O; 2,32 Na_2O; 2,50 Glühverlust. **(A. S. Watts, Keram. Rundsch. 28, 208.)**

Nach **H. Stein** setzt sich die beste, in bedeutender Fabrikation bewährte Masse für künstliche Zähne zusammen aus 81 Tl. Feldspat, 14 Tl. Quarz und 5 Tl. Tonsubstanz, erhaltbar z. B. aus den genannten Mengen reinem norwegischem Feldspat, Krystallquarz und Zettlitzer Kaolin. Der erforderliche Schmelz besteht aus 95 Tl. reinstem Feldspat und 5 Tl. einer Schmelzfritte, die durch Zusammenschmelzen von 67 Tl. Krystallquarz, 17 Tl. Borax und 16 Tl. Kaliumtartrat erhalten wird. In **Keram. Rundsch. 22, 178** ist überdies die Färbung der Zähne und die Technk des ganzen Verfahrens eingehend beschrieben.

Zur Färbung künstlicher Zahnmassen (bestehend z. B. aus 80% Feldspat, 20% Quarz und etwas Calciumphosphat, letzteres zur Beseitigung zu hoher Transparenz) verwendet man nach **H. Eisenlohr, Sprechsaal 1911, 609,** für 90% dieser Quarzfritte 10% roher Titansäure für Gelb oder 10% Nickeloxydul für Rotbraun, während eine graue Masse aus 98,3% der Fritte und 1,7% eines 12 Stunden bei 1000° geglühten Gemenges von 70% Spateisenstein und 2% Kobaltoxyd erhalten wird. Aus diesen drei Grundfarben vermag man drei verschiedene Elfenbeintöne, sieben Elfenbeintöne mit grauem Stich, zwei verschiedene tiefgelbe, acht graue und drei braune Töne herzustellen, deren Zusammensetzung der Verfasser im einzelnen angibt.

Weitere Vorschriften zur Herstellung von Zahnmassen finden sich in dem zitierten Buche von **Sedlaček**: Chem.-techn. Rezepte und Notizen für die Zahnpraxis. Siehe auch **Techn. Rundsch. 1907, 180.**

In **Gummiztg. 27, 706** wird über Hartgummikompositionen für zahntechnische Zwecke berichtet. Man verlangt von einem solchen Zahnebonit große Elastizität und doch zugleich Bruchfestigkeit, kurze Vulkanisationszeit, die Möglichkeit einer innigen Verbindung des Ebonits mit den Gold- oder Metalleinlagen und schließlich eine Farbe, die jener des Gaumens möglichst gleicht. Man verwendet zu diesem Zweck rein weißen Paragummi, der mit den verschiedensten Zusätzen und Füllstoffen wie Zinksulfid, Kreide, Magnesia, Wachs, Leinöl, Ricinusöl, Zinnober, Zinkoxyd und geringen Mengen Goldschwefel verarbeitet wird. Die Masse muß auf etwa 100° erhitzt sehr plastisch sein, damit sie sich der Gipsform leicht anschmiegt und ihre Teile völlig ausfüllt.

Über Herstellung zahnfleischfarbiger Kautschuk- oder Guttaperchaplatten für Zahngebisse siehe **D. R. P. 117 973.** Vgl.: Kautschuk und Zahntechnik, **G. Hübner** in **Kunststoffe 4, 6.**

Über die Herstellung künstlicher Cellongebisse, die sich beim Gebrauch nicht verbiegen, siehe **R. Hesse, D. Monatsschr. f. Zahnheilkunde 1916, 384.**

Die Technik der Herstellung von künstlichem Zahnersatz, Gaumenplatten u. dgl. aus Cellon, Celluloid und ähnlichen Stoffen beschreibt **P. Harter** in **Kunststoffe 1917, 84.**

Die Färbung der künstlichen Gaumen wurde früher fast ausschließlich durch Zinnober erzielt. So verknetete man z. B. nach **F. L. Lawrence, Polyt. Zentr.-Bl. 1860, 1006,** $3^1/_2$ Tl. Kautschuk, $1^1/_2$ Tl. Schwefel, 1 Tl. Zinnober und $9^1/_2$ Tl. Zinkoxyd zu einer plastischen Masse, die man nach dem Einsetzen der Zähne in den Formen selbst erhitzte. Die erhaltenen Gegenstände wurden in Alkohol getaucht und dem Sonnenlichte ausgesetzt, wobei sich die Farbe des Kautschuks in dem gewünschten Grade änderte.

Zur Herstellung von gefärbten Gebißplatten aus Celluloid setzt man der Masse statt des giftigen Zinnobers nach **D. R. P. 202 585** evtl. mit Formaldehyd vorbehandeltes Carmin oder rote Alizarinfarbstoffe zu und schwächt diese Farben, um einen hellrosa Farbton zu erhalten, durch Zugabe von unterschwefligsaurem Zinkoxyd oder von Zinksulfid ab. Das geknetete Gemisch wird, wie üblich, durch Walzen und Pressen in die gewünschte Form gebracht. Nach dem Zusatzpatent mischt man dem Gemenge von 25 Tl. Carmin und 25 Tl. Alizarin zur Erhöhung der Färbekraft des letzteren in der Grundmasse aus Celluloid oder gefärbtem Hartkautschuk auf der Knetwalze noch 10 Tl. Harzsäure zu. **(D. R. P. 207 488.)**

Die Herstellung der Einbettungsmassen für zahntechnische Gußarbeiten z. B. aus je 1 Tl. Krystallquarzglas und englischem Kaolin und $1^1/_2$ Tl. Gips ist in **Techn. Rundsch. 1910, 786** beschrieben.

Ein Modellierwachs für Zahnärzte besteht nach **Hager, S. 114,** aus einem Gemisch von 25 Tl. Stearinsäure, 25 Tl. Kopalharz und 50 Tl. Talkpulver, das mit Carmin schwach rot gefärbt und mit Rosenöl parfümiert ist.

Lallement empfiehlt in **Dingl. Journ. 148, 380** zum Konservieren natürlicher menschlicher Zähne, die nicht trocken zu sein brauchen, sondern nur gereinigt werden müssen, reines Glycerin zu verwenden, da sie auf diese Weise ohne spröde zu werden, wie es bei der Aufbewahrung in Alkohol der Fall ist, für zahnärztliche Zwecke beliebig lang aufbewahrt werden können.

Arznei-, Geheim-, Hausheilmittel.

541. Literatur. — Einige Geheimmittel.

Deutschl. Geheimmittel $^1/_2$ 1914 E.: 162; A. (mit Arzneimitteln): 11 139 dz.
Deutschl. Chem. Heilmittel $^1/_2$ 1914 E.: 418; A.: 7708 dz.

Arends, Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten einschließlich der neuen Drogen, Organ- und Serumpräparate. Neubearbeitet von R. Rathje. Berlin 1913. — Hügel, Taschenbuch pharmazeutischer Spezialitäten. Würzburg 1913. — Arends, G., Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. Bearbeitet von O. Keller. Berlin 1919. — Bachem, C., Neuere Arzneimittel, deren Zusammensetzung, Wirkung und Anwendung. Göschen. — Capaun-Karlowa, C. F., Medizinische Spezialitäten. Eine Sammlung der meisten bis jetzt bekannten und untersuchten Geheimmittel und Spezialitäten mit Angabe ihrer Zusammensetzung. Vermehrt durch M. v. Waldheim. Wien und Leipzig 1913.

Über ausländische pharmazeutische Präparate, wie z. B. Tamar Indien Grillon, Menthol Dragees, Likör Laville, ferner über englische Kindermehle und Nährpräparate usw. berichtet in ausführlicher Weise **A. Lewy, Pharm. Ztg. 1916, 31.**

Die folgenden wenigen Beispiele dienen nur zur Kennzeichnung des Geheimmittelunwesens, die willkürliche Zusammenstellung erfährt ihre Ergänzung durch die Veröffentlichungen in den Fachblättern. So wird z. B. in **Südd. Apoth.-Ztg. 59, 103** u. **112** über die Zusammensetzung der Büstenwässer Garzinol, Lona, des Entfettungsmittels Cermolin, des Renaissance-Schönheitskulturpräparates Dermacure (parfümiertes weißes Vaselin!) usw. berichtet. Siehe ferner **Südd. Apoth.-Ztg. 59, 103 u. 112; Pharm. Ztg. 1917, 631 u. 638; ebd. 1918, 336 usw.**

Die Zahl der Schwindelpräparate ist besonders auf dem Gebiete der Frauenheilkunde zur Beseitigung von Menstruationsbeschwerden stark entwickelt. So enthalten z. B. die von einer Frau Dorothee Bock in den Handel gebrachten Mutterhilfepräparate nichts weiter als alkoholische Pflanzenauszüge, die parfümiert sind, der Bocksche Frauentee ist ein Gemisch von Sennesblättern, Fenchel, etwas Anis und Sandelholz; die Bocktoltabletten enthalten 70% Alaun, Tannin und Bindemittel; die Hämorrhoidalsalbe ist eine 14% Tannin enthaltende 86proz. Wachssalbe usw. **(E. Richter, Apoth.-Ztg. 1910, 77.)**

Die Menstruationstropfen Frebar bestehen aus einem alkoholisch-wässerigen Destillat von Melissenkraut, Zimt und Nelken.

Die Menstruationsmittel (Minerva, Gloria usw.) bestehen meist aus Kamillenpulver. Japanol-Damen-Dragees sind aus einer Phenolphthalein, Süßholzblütenteile (wahrscheinlich von Anthenius nobilis) und Bolus enthaltenden, mit rotgefärbtem Zucker überzogenen Masse hergestellt. **(Pharm. Zentrh. 1917, 7 ff.)**

Ein Büstenelexier besteht hauptsächlich aus einer Lösung von Borax in Glycerin und Wasser. — Ein orientalisches Kraft-, Nähr- und Büstenpulver war ein Gemisch von ca. 33% Eisenzucker mit Marantastärke. — Astor-Büstenpralines enthalten Nährsalze, Zucker, Mais-, Bananen- und Leguminosenmehl. — Brokatol, ein Büstenmittel, besteht aus Hafermehl mit ca. 1% Natriumphosphat. — Busennährcreme ist eine parfümierte Paraffinsalbe. — Lugmalia, rein pflanzliche Busenmilch, besteht aus einer emulsionsartigen Lösung von Natronseife mit 1,5% Borax. — Megabol-Busennährmittel ist ein gelbliches Pulver, in dem Trockenmilch, Reisstärke, Eigelb, Rohrzucker, Natriumchlorid, Calciumphosphat sowie geringe Mengen Eisenzucker und Kalkphosphat enthalten sind usw.

Salatabletten enthalten in einer Grundmasse von Kakao und Zucker Lecithin und pro Tablette mindestens 3 mg Yohimbin. — Nervinum sexuale ist eine carbonathaltige Lösung von Kalium-, Natrium- und Ammoniumbromid. **(C. Mannich und G. Leemhuis, Apoth.-Ztg. 28, 364.)**

Andere **Aphrodisiaka** enthalten zum Teil harmlose Salzmischungen und Pflanzenstoffe, über deren Wirkungswert die Erfinder selbst sich nicht im klaren sind, in anderen derartigen Präparaten, z. B. in dem Aphrodin englischer Herkunft ist der wirksame Bestandteil das Yohimbin. **(F. Flury, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 923.)**

Das unter dem Namen Semori in Verwendung kommende Antikonzeptionsmittel soll aus Weinsäure, Natriumbicarbonat, Borsäure und Chinosol bestehen, enthält jedoch nach **C. Mannich** und **L. Schwedes** gebundene Weinsäure, eine Aluminiumverbindung (4,1% Al_2O_3), 24,8% Borsäure, 41,3% Alkali, 13% Stärke, einen eiweißartigen Stoff und evtl. auch Spuren von Chinosol. **(Apoth.-Ztg. 27, 877.)**

Andere antikonzeptionelle Mittel, z. B. die im Handel befindlichen Eldesilberkapseln, enthalten im wesentlichen Borsäure, Kalialaun und Chininsulfat, die Eldegoldkapseln Kalomel und Chinosol.

Okasea, ein Mittel gegen Fettsucht, besteht im wesentlichen aus carbonathaltigem Magnesiumsuperoxyd und Calciumphosphat. — Das Entfettungsmittel Levathin besteht aus einem gelbgefärbten Gemisch von 75% Weinsäure, 15% weinsaurem Natron und 10% Rohrzucker. — Cederacreme, ein Mittel gegen Fettsucht, ist eine gelbe Salbe aus Lanolin, fettem Öl, Wasser, Kaliumjodid (rund 4,5%) und Calciumchlorid. — Onadal, ein äußerlich anzuwendendes Mittel

gegen Fettleibigkeit, besteht aus einer Jodkalium und Borax enthaltenden Seifenlösung. **(Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1916, 239.)**

Salrado Compound, Mittel zur Erzeugung schlanker Körperformen, besteht aus einem Pflanzenextrakt (vermutlich Cascara Sagrada und Gentiana) sowie Natrium- und Lithiumsalz. — Schlancoform, Entfettungstee, besteht aus Süßholzwurzel, Queckenwurzel, Rhabarber, Sennesblättern, Malvenblüten, Manna, Feigen, Anis, Fenchel und Coriander. **(Seifenfabr. 1917, 41 u. 69.)**

Andere Entfettungspastillen bestanden schließlich aus einem mit weißem Ton gemischten Pflanzenextrakt (Frangula oder Sagrada). **(Pharm. Zentrh. 1917, 31, 171, 319, 327** usw.) Die Reihe ließe sich beliebig weit fortsetzen.

542. Einige Hausheilmittel.

Über das Erdöl als Heilmittel schreibt **Möller in D. med. Wochenschr. 1922, 161.**

Nach **Pharm. Zentrh. 1910, 219** enthält Dessauers Touring-Apotheke in einem notizbuchartigen Blechkästchen folgende Bestandteile: Hühneraugenringe, Mullbinden, eine Wismutbrandbinde, englisches und Kautschukheftpflaster, Verbandwatte, Borsäurekompressenstoff, Billroth-Batist, Guttapercha, Gummifinger, Sicherheits- und Nähnadeln, Zwirn und eine Pinzette. Ferner gegen Gletscherbrand eine Brand- und Wundsalbe, bestehend aus 20 Tl. Borsäure, 100 Tl. Glycerin, 50 Tl. Wasser, 350 Tl. Wollfett und 130 Tl. Olivenöl, ein Streupulver, bestehend aus 1 Tl. Formalin, 0,1 Tl. Thymol, 35 Tl. Zinkoxyd und 65 Tl. Stärke, zur Desinfektion und zur Bereitung von Gurgelwasser Tabletten, die 0,05 g Kaliumpermanganat und 0,1 g Kochsalz enthalten, gegen Kopf- und Gliederschmerzen Acetylsalicylsäure (Tabletten zu 0,25 g), gegen Herzschwäche Tabletten je 0,08 g Campher und Milchzucker enthaltend, gegen Durchfall Tabletten zu 0,2 g Tanninalbuminat gegen Verstopfung Tabletten, die aus 0,1 g Phenolphthalein und 0,05 g Milchzucker bestehen, gegen Magenbeschwerden Tabletten zu je 0,025 g basischem Wismutnitrat und Rhabarber, je 0,075 g Ingwerwurzel und Natriumbicarbonat und 0,5 Tropfen Pfefferminzöl.

Das als Mittel gegen kalte Füße und Hautkälte im allgemeinen empfohlene Präparat Dermotherma besteht aus den Kondensationsprodukten von Ameisensäure und Milchsäure mit den Oxyden des Thymols, Menthols und des Camphers, in Vereinigung mit Formaldehyd, und enthält außerdem neben dialysierter Seife die wirksamen Bestandteile von Arnica und Capsicum. **(Apoth.-Ztg. 60, 758.)**

Ein Kopfschmerzpulver besteht aus salicylsaurem Ammon. **(F. Zernik, Apoth.-Ztg. 1909, 52.)**

Algocratine, ein Migränemittel, besteht aus einem Gemisch von 50 Tl. Phenacetin, 10 Tl. Coffein und 40 Tl. Pyramidon. **(C. Mannich und G. Leemhuis, Apoth.-Ztg. 29, 558.)**

Zur Herstellung von Mentholstiften gießt man das vorsichtig geschmolzene reine Menthol nach **Seifens.-Ztg. 1912, 248** in Zinnformen und befestigt die Stifte mit dickem, kaltflüssigem Leim in passenden Holzbüchsen, oder man verschmilzt mit oder ohne Zusatz von etwas Benzoesäure, Eukalyptol u. dgl. zur Erzeugung billigerer Stifte eine Grundmasse aus Paraffin und Campher mit so viel Menthol als es der Preis gestattet.

Zur Behandlung des Nasenblutens wird nach **Boyd, Zentr.-Bl. f. d. ges. Therapie 1911, Nr. 8** ein feingestärktes Musselinstückchen von 15—18 qcm in die Nasenhöhle eingeführt und mit Wattebäuschchen gefüllt, die mit Weinessig getränkt sind. Nach 48 Stunden wird die Tamponade entfernt.

M. Pawlewskis Augenwasser ist eine wässerige Lösung von 1,32% Kochsalz und 1,25% Zinksulfat. **(E. Mannich und G. Leemhuis, Apoth.-Ztg. 29, 186.)**

Ein anderes Augenwasser ist zusammengesetzt aus einer ca. 13 proz. Zinksulfatlösung mit geringen Mengen pflanzlicher Extraktstoffe.

Nach einem Referat in **Pharm. Zentrh. 1912, 462** lassen sich die Schmerzen, die als Begleiterscheinungen bei zahnärztlichen Operationen aufzutreten pflegen, durch Gaben von 30—50 cg Pyramidon vor der Operation oder bei Beginn der Schmerzen beheben; die Kranken sollen nach der Einnahme des Mittels zweckmäßig in wagerechter Lage das Verschwinden des Schmerzes abwarten.

Nach **Apoth.-Ztg. 1922, 328** gilt als bestes Zahnschmerzlinderungsmittel die Mischung gleicher Tropfenzahlen Benzylalkohol und Chloroform, die man auf etwas Watte geträufelt mit dem schmerzenden oder hohlen Zahn in Berührung bringt. Die anästhetisierende Wirkung ist lang anhaltend und wird nur von jener des Cocains übertroffen.

Zur Gewinnung eines als Schlafmittel verwendbaren Präparates aus Orangenblättern übergießt man 5 Tl. trockene Orangenblätter mit 40 Tl. heißem Wasser, läßt bei 40—50° 12 Stunden stehen, wiederholt die Extraktion mit etwas weniger Wasser, sonst ebenso, dampft die Auszüge bei niederer Temperatur auf ein Viertel des Volumens ein, filtriert, bringt im Vakuum zur Syrupdicke, rührt wiederholt mit hochprozentigem Alkohol an, den man stets 12 Stunden einwirken läßt, filtriert und trocknet das Pulver. **(D. R. P. 260 481.)**

Das Seekrankheitsmittel Thomaqua besteht aus einem Gemenge von 1 Tl. Bromnatrium und 2 Tl. Bromkalium mit 2% Antipyrin, 10% Stärke und etwa 3% eines pflanzlichen Extraktstoffes, wahrscheinlich Rheum oder Cascara Sagrada. **(E. Richter, Apoth.-Ztg. 1910, 29.)**

Ein anderes Mittel gegen die Seekrankheit enthält in wässerig alkoholischer Lösung neben 10% Rohrzucker und etwas Orangenblütenöl als wirksamen Bestandteil 2,8% Chloralhydrat. (**H. Bertram, Pharm. Ztg. 1904, Nr. 62.**)

Stomoxygen enthält 5,87% käufliches Magnesiumsuperoxyd mit einem Gehalt von 22,1% reiner Substanz, etwa 20% Natriumbicarbonat und als Rest auf 100 Rhabarber, Enzian, Milchzcker und etwas Stärke. (**C. Mannich** und **S. Kroll, Apoth.-Ztg. 28, 110.**)

Tabletten gegen Durchfall: Tannalbin 0,5, Kakao entölt 0,2, Tinct. Opii simpl. 5 Tropfen, werden getrocknet und in haltbare Tabletten gepreßt. (**Dietel, Apoth.-Ztg. 1914, 827.**)

Es sei erwähnt, daß der Fluidextrakt des Weiderichs in Gaben von 0,5—0,6 g in 66% von schweren Säuglingsdurchfällen und auch bei ruhrartigen Erkrankungen Erwachsener überraschend günstig wirkte. (**H. Dubois, Zentr.-Bl. 1919, III, 645.**)

Über die Verwendung von Malzkeimen in Form von einem Absud gegen ruhrartige Erkrankungen und überhaupt als Heilmittel berichtet **J. Paschtner, Wochenbl. f. Brauer. 30, 471.**

Boraniumbeeren sind Fruchtgeleepastillen, die in einer pfefferminzölhaltigen Zuckermasse als wirksamen Bestandteil 0,07 g Phenolphthalein pro Beere enthalten. (**C. Mannich** und **G. Leemhuis, Apoth.-Ztg. 29, 90.**)

Bodins Wurmpralinés sind 0,025 g Santonin enthaltende, mit Kakao überzogene Zuckerplätzchen. (**E. Richter, Apoth.-Ztg. 1910, 181.**)

Zur Haltbarmachung des aus Karotten gewonnenen Saftes, der ein bekanntes Heilmittel gegen Keuchhusten, Brustkatarrh usw. bildet, wird der Saft bis zum Eintritt der Alkoholgärung der kurzen Einwirkung eines Weingärungsfermentes ausgesetzt. Dadurch wird den im Saft enthaltenen Fermenten entgegengewirkt und die Bildung spontaner Hefen unterdrückt. Das Gärungsferment (die reine und kräftige Kultur einer Rheinweinhefe) wird dem Saft in üblicher Weise zugesetzt. Sobald sich die Hefe stark vermehrt hat, wird sie durch Filtrieren und Zentrifugieren ausgeschieden. Der so behandelte Saft kann hierauf im Vakuum eingedampft und pasteurisiert werden. (**D. R. P. 179 334.**)

Das im Jahre 1825 von **S. Thomson** in den Handel gebrachte, seither sehr volkstümlich gewordene Heilmittel „Composition Powder" wird nach **E. J. Hughes** gegenwärtig durch Mischen von 12 Tl. Lorbeerwurzelrinde, 6 Tl. Ingwerpulver und je 1 Tl. der Mehle vom spanischen Pfeffer und Gewürznelken gewonnen. (**Zentr.-Bl. 1920, II, 787.**)

Botano enthält neben Bohnenschalen Süßholzwurzel, Leguminosensamen und Stengelteile bzw. fleischige Frucht von Pflanzen. (**G. Leemhuis, Apoth.-Ztg. 29, 131.**)

Über die Herstellung von blutstillendem Eisenchloridpapier siehe **D. Ind.-Ztg. 1868, Nr. 50.**

Als Mittel gegen den Sonnenstich wird in **Pharm. Zentrh. 1870, Nr. 32** empfohlen, Gesicht, Kopf und Hände des Befallenen mit dem Safte einer Citrone abzuwaschen. Der Erfolg soll überraschend sein.

Gegen übermäßige Schweißabsonderung an Händen und Füßen empfiehlt **Gerson, Therapie der Gegenwart, Dezember 1909,** z. B. die Strümpfe mit 10—20proz. Formaldehydlösung zu tränken, trocknen zu lassen und dann zu benützen. Schweiß der Hände wird durch Tragen von Handschuhen beseitigt, die mit einer 5proz. Formaldehydlösung unter Zusatz von etwas Kölnisch Wasser getränkt sind.

543. Speziell Schnupfen- und Gurgelpräparate.

In seinem Buche (l. c.) empfiehlt **Eichhoff** auf **S. 253** zur Behandlung des chronischen Schnupfens statt der zahlreichen im Handel befindlichen Mittel einfach eine Lösung von je 10 Tl. Borax und Kochsalz in 500 Tl. Wasser, die man aus der hohlen Hand (nicht aus Glasgefäßen unter Druck) in die Nase aufsaugt. Ein bewährtes Schnupfenmittel erhält man ferner durch Lösen von 1 g Menthol in 10 g Chloroform. Man besprengt ein Taschentuch mit dieser Flüssigkeit und atmet die Dämpfe durch die Nase ein.

Bormelin besteht nach **Pharm. Zentrh. 1911, 1009** aus Borsäure, Menthol und Vaselin, dem in einer Spezialmischung noch 10% Anästhesin beigesetzt werden. Es dient bei Katarrhen und Entzündungen der Nase.

Kombella-Schnupfencreme ist ein dünner Stärkeschleim mit Menthol, Eucalyptusöl, Borsäure und wenig Fett. (**F. Schirmer, Apoth.-Ztg. 31, 120.**)

Nach **Rabow, D. med. Wochenschr. 1886, Nr. 5,** ist ein geeignetes Schnupfmittel gegen Katarrh, zusammengesetzt aus 2 Tl. Menthol, 50 Tl. gebranntem Kaffee und 50 Tl. Zucker.

Statt die im Handel befindlichen Schnupfenpräparate und Schnupfenwattemassen anzuwenden ist es nach **Köhler** besser während 10—15 Minuten Campherdampf einzuatmen, der aus kochendem Wasser und etwas Campher erzeugt und durch eine über das Gefäß gesetzte Papierhülle konzentriert zur Nase geleitet wird. Auch der hartnäckigste Nasenkatarrh soll nach 2—3maliger Wiederholung des Verfahrens mit dazwischenliegenden 4—5stündigen Pausen schwinden. Auch die Spritlösung von Campher und Menthol erschien als Schnupfenmittel im Handel. (**Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1888, 407.**)

Zur Herstellung von mit heißen Wasserdämpfen flüchtigen Inhaliermassen setzt man ihnen mit Bicarbonaten imprägnierte Pflanzenteile zu, die in der heißen Flüssigkeit durch die allmählich freiwerdende Kohlensäure lebhafte Eigenbewegung erhalten, dadurch die auf dem

Wasser schwimmende Inhaliermasse beständig zerteilen und ihre Verdunstung begünstigen. (D. R. P. 299 376.)

Die Formaminttabletten werden nach D. R. P. 189 036 erhalten durch Eindampfen der konzentriert wässerigen Lösung von 1 Mol. Milchzucker mit mindestens 5 Mol. Formaldehyd im Vakuum bei 60—70°; der Rückstand wird bei derselben Temperatur getrocknet.

Zur Herstellung von Zucker-Formaldehydpräparaten leitet man in ein Gemenge von 60 Tl. geschmolzenem Traubenzucker und 90 Tl. Milchzucker, 36 Tl. Formaldehydgas ein, setzt unter Rühren und Erhitzen weitere 150 Tl. Milchzucker zu, läßt die Schmelze auf eine ausgebreitete Schicht von 150 Tl. Milchzucker auslaufen und pulverisiert das erkaltete Produkt direkt oder formt es mit geeigneten Zusatzstoffen zu Tabletten. (D. R. P. 289 342.) Nach dem Zusatzpatent verwendet man an Stelle des gasförmigen Formaldehyds formaldehydabgebende Körper und erhält auch so eine durchsichtige, glasartige, gleichmäßig in Wasser lösliche Masse, während das einfache Gemisch von Traubenzucker, Milchzucker und Paraformaldehyd ein weißes ungleichmäßig in Wasser lösliches Pulver darstellt. (D. R. P. 289 910.)

Zur Herstellung eines trockenen, pulverisierbaren Präparates aus Formaldehyd und Malzextrakt kühlt man die beim Eindampfen unter Vakuum sich bildende schaumige Masse im Vakuum durch Abkühlung der Schrankplatten rasch ab, so daß der Schaum erstarrt und in dieser Form leicht aus dem Gefäß entfernt und pulverisiert werden kann. (D. R. P. 255 671.)

Zur Herstellung formaldehydhaltiger Bonbons verrührt man die bekannten festen Zucker-Formaldehydverbindungen mit fertig gekochter Bonbonmasse. Man kann hierbei Temperaturen von 105—110° anwenden ohne Formaldehydverluste befürchten zu müssen. (D. R. P. 300 827.)

Ein Gurgelwasser wird zweckmäßig durch Lösen von 1 g Carbolsäure, 5 g Borsäure, 5 g Antipyrin und 75 g Glycerin in 500 ccm Wasser hergestellt. Es eignet sich zum Hausgebrauch gegen Mandelentzündung. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 75, 346.)

544. Wundbehandlung: Gips, Bolus, Zucker.

Als Wundheilmittel wurde schon vor Jahrzehnten ein Gemenge von Gips mit 2% Steinkohlenteer und Olivenöl als salbenartige Verbandsauflage verwendet. (Pharm. Zentrh. 1860, 49.)

Nach D. med. Wochenschr. 1908, 2271 bedeckt man Wunden mit Gaze, streut sodann Gips auf und verbindet wie üblich mit Watte, Gummipapier und Binden.

Nach Liermann, Zentr.-Bl. f. Gew.-Hyg. 1918, 121, sollte sich die moderne Wundbehandlung ausschließlich eines Gemenges von stark saugendem Ton und Alkohol bedienen. Die Paste erhält außerdem einen Zusatz von etwa 1% Azodermin (Scharlachteerfarbstoff); sie eignet sich auch zur Desinfektion der Hände und Instrumente. (Bolusmethode.) Die Boluswundpaste kommt in Tubenpackung keimfrei in den Handel und kann durch Eintauchen in heißes Wasser stets wieder sterilisiert werden. Ebenso sterilisiert man den Inhalt angebrochener Tuben durch Behandlung der Austrittsöffnung mit heißem Wasser.

Um dem, was Desinfektionswirkung anbetrifft, indifferenten Bolus (Tonerde) desinfizierende Eigenschaften zu verleihen, benützt man seine aufsaugende Wirkung, ohne sie im übrigen weiter zu beeinflussen, zur Imprägnierung mit schwer- oder unlöslichen Schwermetallverbindungen (Silberphosphat) und erhält so völlig sterile, stark desinfizierend wirkende Präparate ohne Reizwirkung. Man verarbeitet z. B. 2000 Tl. Bolus alba mit einer Lösung von 120 Tl. Silbernitrat in 2500 Tl. 30proz. Alkohol, entfernt einen Teil der Flüssigkeit durch Filtrieren, trocknet und siebt die Masse und trägt sie dann unter gutem Rühren in eine stark verdünnte, wässerige Lösung von 100 Tl. Natriumphosphat in Wasser ein. Die getrocknete und pulverisierte Masse enthält nun unlösliches Silberphosphat mit einem Gehalt von 1,5—2% Silber. (D. R. P. 278 770.)

Zur Herstellung eines Teerschwefelpuders mischt man geschmolzenes Natriumthiosulfat mit Holzteer, Bolus oder Talk, schwemmt die Masse in Wasser auf, behandelt mit Säure, wäscht den Niederschlag aus, trocknet und pulvert ihn. Das schwach gefärbte und riechende Produkt ist, ohne Flecken zu hinterlassen, leicht von Körper und Wäsche zu entfernen. (D. R. P. 312 787.)

Emede Wundpuder besteht der Hauptsache nach aus kolloidalem Magnesiumsilicat.

Der käufliche, von Natur aus völlig sterile Rübenzucker übt nach Magnus, Münch. med. Wochenschr. 1918, Nr. 8, auf Wunden eine überraschend gute Wirkung aus. Zahlreiche Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, ergaben folgende Resultate: Die fäulniswidrige Wirkung des Zuckers schafft dadurch, daß sie die Sekretion durch heftige osmotische Vorgänge anregt, also gleichsam eine Serumspülung der Wunde von innen und außen bewirkt, sehr günstige Heilungsverhältnisse, die sich in schneller Reinigung, Desodorierung, gesunder Granulationsbildung und rascher Überhäutung äußern. Im Zucker liegt daher ein ungefährliches, billiges, von jedermann leicht anwendbares Medikament vor, das den Vorzug hat, völlig steril zu sein.

Auch in der Tierheilkunde haben sich Rohr- und Traubenzucker, besonders letzterer als Wundheilmittel, das zugleich aufsaugend, antiseptisch, desodorierend und heilend wirkt, gut bewährt. (D. Zuck.-Ind. 1917, 216.)

Über die günstige, an weit über 1000 behandelter Fälle erprobte Wirkung des Zuckers auf eiternde Wunden berichtet F. Hercher als Erwiderung auf die entgegengesetzte Ansicht von E. Meyer in Münch. med. Wochenschr. 61, 888.

Ein Wundpulver, das in Berührung mit den Wundsekreten Kohlensäure entwickelt, durch Arzneimittel verstärkt werden kann und auch in Form von Wundstiften in den Handel kommt,

besteht aus einem möglichst innigen Gemenge der theoretisch nötigen Mengen Natriumbicarbonat und Weinsäure mit Zucker. **(Pharm. Ztg. 61, 658.)**

Zur Herstellung eines Heil- oder Desinfektionsmittels, das angefeuchtet einen zähen Schaum bildet, und sich darum zur Desinfektion von Wunden oder Körperhöhlen eignet, mischt man 100 Tl. Weinsäure, 100 Tl. Natriumbicarbonat, 50 Tl. Zucker, 20 Tl. Gelatine und z. B. 10 Tl. Salicylsäure oder ein anderes Desinfizienz. **(D. R. P. 259 493.)**

Über Streuzucker als Wundheilmittel siehe auch **D. Zuckerind. 41, 694.**

545. Andere Wund- und Schweißstreupulver.

Als das beste Streupulver zur Desinfizierung übermäßig schwitzender Hautstellen eignet sich nach **Eichhoff,** (l. c.) **S. 82** ein Gemenge von 5 Tl. Salicyl-, je 10 Tl. Bor- und Weinsäure, 25 Tl. Zinkoxyd und 50 Tl. Talkum. Das Mittel hat sich in jeder Hinsicht bewährt.

Nach **Pharm. Zentrh. 1910, 113** stellt man ein wirksames Streupulver her aus 5 Tl. Anthrasol, 50 Tl. Zinkoxyd und 50 Tl. Talkum.

Ein Wundstreupulver wird nach **Michaelis, Med. Klin. 1911, Nr. 4,** aus 10 Tl. Amidoazotoluol, 20 Tl. Zinkperhydrol und 100 Tl. Wismutnitrat hergestellt. Das Pulver wird auf die Wunde gestreut, worauf man einen sterilen Trockenverband auflegt, der nach 3 Tagen entfernt werden kann.

Über die Behandlung von Wunden mit Perhydrit siehe **E. Grossmann, Münch. med. Wochenschrift 63, 1102.**

Sinethiert Talc ist ein Streupulver, das 57,1% Calciumsulfat, 36,8% Natriumperborat und 5,8% Zinkoxyd enthält. **(C. Mannich und S. Kroll, Apoth.-Ztg. 28, 903.)**

Zur Bereitung eines Wundheilmittels, das, auf nässende Wunden aufgetragen, saugend wirkt und den Verband ersetzt, trocknet man ein evtl. mit Heilmitteln versetztes Gemisch von 75 Tl. Zinkoxyd und 25 Tl. Carragheenschleim nach evtl. Zusatz von Talkum oder Stärke zur Trockne ein und pulvert das Produkt. **(D. R. P. 323 497.)**

Phenol-Formaldehydkondensationsprodukte, die man z. B. durch Mischen von 50 Tl. Resorcin, 100 Tl. Formaldehyd, 100 Tl. Ammoniak (0,91) und 100 Tl. Wasser als amorphe oder krystallinische, unlösliche harzartige Produkte erhält, **[99]** eignen sich auch als Streupulver bei der Wundbehandlung. Besonders die Produkte aus Naphthol, Formaldehyd und Ammoniak zeichnen sich durch hervorragende antiseptische Eigenschaften aus. **(D. R. P. 99 570.)**

Den sog. Diachylon-Wundpuder erhält man aus gewöhnlichem Bleipflaster, das man zur Entfernung der klebenden Stoffe unter gleichzeitiger Zumischung von Talkum oder Stärke mit Äther verreibt. Man mischt z. B. 105 Tl. Bleipflaster mit je 45 Tl. Weizenstärke und Talkum, 5 Tl. Borsäure, je 1 Tropfen Gaultheria- und Bergamotteöl mit überschüssigem Äther. Das innige Gemenge wird nach dem Abgießen des Äthers getrocknet und gesiebt. **(F. Kielgast, Apoth.-Ztg. 1917, 128.)**

Rezept für Propäsin-Wundpuder: Talkum, das mit Bergamotte- und Geraniumöl parfümiert ist. In den Riechstoffen wird das Propäsin in Lösung gebracht und dann die Lösung dem Pulver zugesetzt.

Zur Herstellung haltbarer, fester Hypochloritpräparate für die Wundbehandlung mischt man Chlorkalk mit Bisulfat, Bioxalat oder Biphosphat, und zwar mit den Alkalisalzen, weil diese die Wunde weniger reizen als das Calciumsalz. Durch Verdünnung mit Wasser erhält man ebenso wirksame Lösungen. **(D. R. P. 309 106.)**

Zu den formaldehydhaltigen Wundbehandlungspräparaten zählt das Glutol, das als pulverförmiges Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Gelatine mit den Wundsekreten Formaldehyd abspaltet, ferner das Amyloform und Dextroform, Präparate, die in ähnlicher Weise aus Stärke, Dextrin, aber auch aus Pflanzenschleimen oder Casein gewonnen werden, und schließlich das besonders als antiseptischer Toiletteartikel zu Spülungen verwendete Formobor, eine wasserhelle, nach Formaldehyd riechende Flüssigkeit, die 4% des letzteren und 1,5% Borax enthält. Der Borax soll den Geruch verdecken, die Eiweißfällung und die gerbenden Eigenschaften des Formaldehyds aufheben und seine Oxydation und Polymerisation verhindern. **(Reitz, Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 2201.)**

Fußstreupulver: 2000 Tl. Weizenmehl, 7000 Tl. Talkum ff., 250 Tl. Salicylsäure, 500 Tl. pulverisierter Alaun ff., 30 Tl. Bergamotteöl, 5 Tl. Tréfol, S. & C., 100 Tl. Weinsprit. **(Seifens.-Ztg. 1913, 818.)**

Als antiseptisches und desordorierendes Mittel, besonders gegen übermäßige Schweißabsonderung, ist Paraformaldehyd, der langsam Formaldehyd abspaltet, der üblichen Handelslösung vorzuziehen, da er geringere Reizwirkung ausübt. Besonders wirksam erwies sich nach Angaben von **Heinz** und **Schauwecker in D. med. Wochenschr. 1921, 713** ein als Formoform im Handel befindliches Streupulver, das aus Talkum und 3% für die männliche Haut bzw. 1,5% Paraformaldehyd für die weibliche Haut besteht.

Zur Erhöhung der Benetzungskraft von Streupulvern und Salben setzt man ihnen bis zur Höchstgrenze von etwa 0,5% Saponin zu. Die Salben werden so besser streichbar und lassen sich inniger mit der Wunde verbinden, ebenso wie die Streupulver die Fähigkeit erlangen viscose Exsudate der Wundböden besser aufzusaugen. **(D. R. P. 288 728.)**

546. Salbenförmige und flüssige Wundbehandlungspräparate. Jodtinktur. Ätzstifte.

Zur Wundbehandlung wird nach **Pharm. Zentrh. 1911, 1304** eine Salbe empfohlen, die aus 25 g Zinkperhydrol und 75—100 g weißem Vaselin besteht.

Zur trockenen Wundbehandlung und ebenso im Gemenge mit wasserfreiem Wollfett als Wundsalbe eignet sich an Stelle des Talkums und anderer indifferenter Stoffe das Wismutsubacetat, das als solches oder schon in Form von Streupulvern im Handel erhältlich ist. **(Apoth.-Ztg. 30, 156.)**

Nach **W. v. Oettingen, Münch. med. Wochenschr. 1910, 974** bestreicht man eine Wunde mit einer Lösung von 20 g Mastix und 20 Tropfen Leinöl in 50 g Chloroform und bandagiert den betreffenden Körperteil ein.

Nach **F. Fischer, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1885, 1194** werden offene Wunden am besten mit einer Lösung von 1 Tl. Carbolsäure in 9 Tl. Olivenöl desinfiziert.

Zum Abwaschen und Reinigen der Wundränder und Pflasteranlagestellen verwendet man nach **Rohnstadt** statt des Benzins eine Lösung von 50 Tl. medizinischer Kaliseife in 680 Tl. Wasser in Mischung mit 100 Tl. Äther, 100 Tl. 96proz. Alkohol und 100 Tl. Benzol. **(Pharm. Ztg. 60, 188.)**

Das Verophen-Wundwasser ist nach **E. Richter** eine 0,2proz. schwefelsaure Lösung von Oxychinolin.

Über die günstige Wirkung einer 1proz. Aceton-Sodalösung auf eitrige Wunden berichtet **W. Heinen in Münch. med. Wochenschr. 63, 730.**

Auch borsäurehaltige Natriumhypochloritlösung hat sich als Wundheilmitte ausgezeichnet bewährt. **(Apoth.-Ztg. 31, 210.)**

Nach **D. med. Wochenschr. 1910, 1532** wird empfohlen, Wunden nicht auszuwaschen, sondern nach dem Stillen der Blutung die Wunde selbst und ihre Umgebung einfach mit Jodtinktur zu betupfen und diese eintrocknen zu lassen. Die Heilung geht sehr rasch vor sich.

Zur schnellen Bereitung von Jodtinktur setzt man ein oben abgeschliffenes Porzellannutschenfilter auf eine Enghalsflasche mit einem Kork, der durch dreimalige Überpinselung mit Kollodium vor dem Joddampf geschützt wurde, legt eine Scheibe Filtrierpapier auf den Siebboden und schichtet auf ihn möglichst flach das grob geriebene Jod auf, das durch eine gewogene Menge 95proz. Alkohols bedeckt wird. Den ebenen Nutschenrand bestreicht man dick mit Unguentum durum und legt eine Glasplatte so auf, daß durch das Fett der Trichter luftdicht schließt. Aus dem Gewicht des 95proz. Alkohols ergibt sich, wieviel Wasser zur Herstellung von 90proz. Alkohol später zuzusetzen ist, und aus dieser Zahl die Menge des Jods. Man setzt z. B. 3050 g 95proz. Alkohol zur Herstellung von 90proz. Alkohol, nachdem das Jod (364,3 g) gelöst ist. 229,5 g Wasser zu. Die Lösung ist nach 3 Tagen beendet. **(E. Richter, Apoth.-Ztg. 1914, 686.)**

In **Apoth.-Ztg. 28, 1030** empfiehlt **M. Lefeldt** zur Erzielung einer einwandfreien Jodtinktur für chirurgische und medizinische Zwecke Jod (0,2 g) und trockenes Jodnatrium (0,07 g) in eigens dazu hergestellten, trockenen Ampullen aus braunem Glas vorrätig zu halten, um bei Bedarf mit Hilfe des beigegebenen Weingeistes (2 g) die Jodtinktur stets frisch zu bereiten.

Als Ersatz für Jodtinktur eignet sich besser noch als das zur Jodersparnis vorgeschlagene Bromchloroform eine 5—10proz. alkoholische Tanninlösung. **(H. Schmerz, Pharm. Ztg. 61, 22.)**

Zur Herstellung eines Wundheilmittels extrahiert man Myrrhenharz mit Wasser oder Sprit, dunstet das Lösungsmittel ab, extrahiert den gewonnenen Rückstand abermals mit Alkohol bzw. Wasser, dampft die erhaltene Lösung zur Trockne und behandelt dieses Gemenge des wässerigen und alkoholischen Extraktes, das sich von den übrigen Myrrhenbestandteilen, die nur in Wasser oder nur in Sprit löslich sind, wesentlich unterscheidet, mit Wasserstoffsuperoxyd nach. Das Präparat bildet, mit Blut an der Luft in Berührung gebracht, eine elastische wasserunlösliche Membran, die die Wunden abschließt. **(D. R. P. 211 212.)**

Haltbare Chlorzinkstäbe zum Ätzen von Wunden oder auch für technische Zwecke erhält man durch Zusammenschmelzen von 2 Tl. Chlorzink mit 1 Tl. Chlorkalium. Die gegossenen Stäbchen werden in Stanniol eingehüllt. **(Polyt. Notizbl. 1872, Nr. 10.)**

547. Brandwundenbehandlung.

Über die Verwendung des Kollodiums als Heilmittel bei Hautabschürfungen, Brandwunden, Frostbeulen und überhaupt zur Abschließung von Hautstellen gegen äußere Einflüsse siehe **Krell in Dingl. Journ. 123, 455.**

Das während des Krieges in den Ententeheeren zur raschen Heilung von Wunden ohne Zurücklassung von Narben vielfach angewendete Ambrin, das sich auch zur Heilung von Verbrennungen und Erfrierungen eignet, erhält man aus reinem Harzöl (Retinol) und Erdwachs oder hochschmelzendem Paraffin mit einem geringen Zusatz von Mastix, Kopal- oder Damarharz. **(J. Morpurgo, Apoth.-Ztg. 1917, 336.)**

Als desinfizierende Waschflüssigkeit bei Brandwunden u. dgl. wird in **Pharm. Zentrh. 1911, 849** eine Lösung von 20 g Glycerin und 1 g Thymol in 20 g 90proz. Spiritus empfohlen.

Gegen Verbrennung ersten Grades bewährt sich nach **Eichhoff, (l. c.) S. 186,** ein kühlend wirkendes Streupulver aus 30 Tl. Talkum, 20 Tl. Zinkoxyd und 0,5 Tl. Salicylsäure. Ebenso

kann dieses Mittel auch bei Verbrennungen zweiten Grades, wenn also Blasenbildung erfolgt, angewendet werden (die Blasen dürfen übrigens nicht aufgestochen werden), während Verbrennungen dritten Grades unbedingt ärztliche Behandlung erfordern.

Ein bestempfohlenes und wiederholt nachgeprüftes, schmerzstillendes und Heilung beförderndes Mittel bei Verbrennungen ist nach **Dingl. Journ. 1850, IV, 473** Ammoniaklösung, mit der man Leinenstücke imprägniert, die dann auf der verbrannten Hautstelle befestigt werden, doch wird darauf hingewiesen, daß diese Methode natürlich nicht anwendbar ist, wenn es sich um eine Verbrennung dritten Grades oder um eine schwerere Verbrennung zweiten Grades handelt, bei der das Fleisch bloßgelegt ist.

Ein ausgezeichnetes Mittel gegen leichtere Verbrennungen ist nach **A. Cobenzl, Chem.-Ztg. 1912, 1437,** eine wässerige Silbernitratlösung, die man, ohne den ersten Schmerz zu beachten, auf die verbrannte Hautstelle aufbringt und sie daselbst eintrocknen läßt. Nach einigen Minuten verschwindet jeder Schmerz, die Oberhaut wird runzelig, trocken und spröde und löst sich in 8—10 Tagen ab. — Nach eigenen Erfahrungen ist ein vorzügliches Mittel gegen Verbrennung auch eine wässerige Pikrinsäurelösung, die man leicht vorrätig halten kann, und die man sofort nach der Verbrennung auf die verbrannte Hautstelle aufgießt. Auch in diesem Falle schält sich die gegerbte Haut nach einigen Tagen ab, ohne daß man irgendwelche Schmerzen verspürt.

In **Chem.-Ztg. 1913, 301** empfiehlt **H. Hornung** statt der bei schwereren Verbrennungen immerhin nicht ungefährlichen Pikrinsäure die Auflage eines Linimentes aus gleichen Teilen Kalkwasser und Leinöl mit Zusatz von 1—2‰ Menthol oder Thymol, während **E. Strohbach** mit der als „Eston" im Handel befindlichen basisch essigsauren Tonerde in Salbenform die besten Erfahrungen machte, da dieses Mittel auch bei starken Verbrennungen ungefährlich ist und zu gleicher Zeit schmerzstillend und heilend wirkt.

Ein anderes Mittel gegen leichte Verbrennungen besteht nach **A. Karpinski, Chem.-Ztg. 1913, 120** in der Anwendung einer möglichst konzentrierten Lösung von Kaliumpermanganat. Am besten wird die gebrannte Stelle direkt mit dem wässerigen Krystallbrei eingerieben; die obere Haut wird nach anfänglichen Schmerzen trocken und gespannt, und der Schmerz verschwindet. Die nerventötende Wirkung des Kaliumpermanganats soll ebenso groß sein wie jene des Silbernitrates.

Weiter eignet sich zur Heilung von Hautbrandwunden, die durch konzentrierte Carbolsäure entstanden sind, und ferner als Desinfektionsmittel ein Phosphoreisenpräparat, das man erhält, wenn man die Dämpfe des unter beschränkter Luftzufuhr verbrennenden gelben Phosphors mit feinverteiltem Eisen in Berührung bringt. **(D. R. P. 179 646.)**

Bei Verbrennungen wird nach **Zentr.-Bl. f. d. ges. Therapie 1910, 8,** frische oder trockene Bierhefe als dicker, mit warmem Wasser hergestellter Brei auf die verletzte Stelle aufgelegt. Die Schmerzen verschwinden sehr rasch; der Verband wird, wenn er trocken ist, erneuert, Blasen werden einfach aufgestochen (siehe dagegen oben), wobei die Oberhaut durch den Verband an die Unterlage angepreßt wird.

Eine Borwachssalbe zur Behandlung bei Quetschungen und Verbrennungen wird nach **Gibele, Münch. med. Wochenschr. 1909, 2671,** hergestellt aus 60 Tl. Olivenöl, 30 Tl. gelbem Wachs, 10 Tl. Borsäurepulver und 1 Tl. Silbernitrat. Eine Brandsalbe wird nach **L. Münch. Pharm. Zentrh. 1911, 873** hergestellt aus 3 g Borsäure, 10 g essigsaurer Tonerde, 40 g Wasser oder Kalkwasser und 50 g Vaselin.

Als besonders schmerzstillendes, prompt heilendes Mittel bei Brandwunden bewährt sich nach **Mercks Jahresbericht 1906** das antiseptisch wirkende Benzoylsuperoxyd, ein geruchloses, leicht lösliches, haltbares Präparat vom Schmelzpunkt 103,5.

Phosphorbrandwunden werden am besten mit einer verdünnten Lösung von unterschwefligsaurem Natron (Eau de Javelle) behandelt. **(Dingl. Journ. 157, 316.)**

Schließlich empfiehlt **Bamberger** in **Chem.-Ztg. 1913, 429** bei Verbrennungen ersten Grades also Rötung der Haut ohne Blasenbildung, Einpinseln der Hautstelle mit einer 10proz. Sodalösung.

548. Pflaster, Leukoplast, Wundumhüllung.

Die amerikanischen Kautschukpflaster bestehen aus 50 Tl. Pflanzenpulver und 100 Tl. aus 33% Paragummi, 40% Wollfett und 27% Kolophonium erhaltener Kautschukklebmasse. **(O. Schmatolla, Pharm. Ztg. 63, 583.)**

Nach **D. med. Wochenschr. 1910, 1208** wird ein Kautschukheftpflaster hergestellt aus 40 Tl. Dammarharz, 20 Tl. Kolophonium, 140 Tl. wasserfreiem Wollfett und 100 Tl. Kautschuk, evtl. unter Zusatz von 85 g Zinkoxyd.

Die unter dem Namen „Leukoplast" im Handel befindlichen Präparate sind Kautschukheftpflaster, die man auf maschinellem Wege durch Aufstreichen eines Gemenges von Harz und Lanolin mit einer Äther- oder Benzin-Kautschuklösung auf Leinen herstellt. **(Techn. Rundsch. 1910, 611.)**

Zur Herstellung von Englisch-Pflaster löst man nach **Ö. P.-Anm. 3756/07** z. B. salzsaures Cotarnin in einer schwach alkoholischen, konzentrierten Hausenblasenlösung, bestreicht das Gewebe und trocknet, um Zersetzung der wirksamen Substanz zu verhüten, sofort bei 70°.

Die Herstellung von Englisch-Pflaster ist ferner in **Techn. Rundsch. 1909, 386** beschrieben.

Zur Auffrischung brüchig gewordener Pflaster läßt man die geschlossenen Packungen in geschlossenen Gefäßen während 1—2 Tagen bei Zimmertemperatur in den Dämpfen einer Mischung von Benzin, Äther und Benzol liegen und kann so auch aus wertlos gewordenen Pflastern wieder verwendbares Material erhalten. Kautschukpflaster bewahrt man zu ihrer Erhaltung am besten in einer Benzinatmosphäre auf. **(Apoth.-Ztg. 1917, 190.)** — Vgl. **[84].**

Während in England 1915 die Pflasterung der Straßen mit Kautschukplatten erwogen wurde, war man in Deutschland gezwungen, den Kautschuk der Kautschukheftpflaster, trotz der geringen für diese Imprägnierung von Leinwand in Betracht kommenden Mengen, durch andere Klebstoffe zu ersetzen, die natürlich nicht die Klebkraft, Haltbarkeit und Reizlosigkeit des Kautschuks besaßen. **(Pharm. Ztg. 60, 790.)**

Als Ersatz des Schirtingpflasters kann man geölte Gewebe mit Gaze überkleben. Die Masse wird nicht brüchig wie Guttaperchapflaster und verliert nicht an Klebkraft. Zur Vereinigung der Unterlage mit der Gaze benützt man Kleister. **(D. R. P. 159 991.)**

Nach **Cracau, Seifens.-Ztg. 1912, 439,** besteht die gelbe Klebmasse für das sog. deutsche Heftpflaster aus einem verschmolzenen Gemenge von 100 Tl. Bleipflaster, je 10 Tl. gelbem Wachs, Dammarharz und Kolophonium und 1 Tl. venezianischem oder Lärchenterpentin. Zweckmäßig setzt man noch etwas frisches, ungekochtes Leinöl zu. Alle Bestandteile müssen völlig wasserfrei sein und man soll, um die Klebkraft nicht zu verringern, nicht höher erhitzen, als zum Verschmelzen der Masse nötig ist. Sie wird in flüssigem, jedoch nicht zu warmem Zustande (da sie sonst durchschlägt) auf besten Schirting aufgestrichen.

Zur Herstellung von Pflastern für medizinische Zwecke tränkt man ein Gewebe mit einer Mischung von kochendem Leinöl und Bleioxyd und setzt das Ganze dann der Luftoxydation aus. Die Schicht löst sich vom Gewebe nicht so leicht ab wie von der sonst üblichen Guttaperchaunterlage. **(D. R. P. 162 672.)**

Zur Herstellung kautschukfreier Heftpflaster geht man besser als von geblasenem Leinöl und trocknenden Mitteln von zähflüssigem Cumaronharz und einer sehr starken Gelatinelösung in einer gesättigten Calciumchloridlösung aus. **(R. E. Liesegang, Pharm. Ztg. 60, 385.)**

Zur Herstellung einer nicht trocknenden, luftabschließenden Pflaster- und Salbengrundlage, die sich besonders zur Heilung von Brandwunden oder Ekzemen eignet, mischt man reines Viscin (Vogelleim) mit Lanolin oder nichtflüchtigen Ölen oder Fetten, Wachsen, Harzen usw., je nach der gewünschten Zähigkeit oder Flüssigkeit des Produktes, z. B. im Verhältnis 6 : 4. **(D. R. P. 169 491.)**

Bei der Herstellung von Kautschukpflastern ersetzt man die freien Harzsäuren zweckmäßig durch deren saure Ester, die man aus den billigen Harzsäuren des Kolophoniums mit Alkoholen, Phenolen und Naphtholen gewinnt, da sie größere Härte und Elastizität besitzen als die freien Säuren, ferner keine Reizwirkung auf die Haut ausüben und antiseptisch wirken. **(D. R. P. 240 164.)**

Zur Herstellung eines keimfreien Klebepflasters aus tierischer Haut behandelt man billige, gut gewaschene und entfettete Darmstücke mit gebranntem Braunstein, der die Fettreste aufnimmt und die Haut trocknet, ohne sie im geringsten anzugreifen, reibt sodann mit Bimssteinpulver ab, desinfiziert die Haut mit Sublimatlösung, trocknet sie und streicht den Klebstoff auf. **(D. R. P. 282 792.)**

Bei der Herstellung der Bleipflaster, die übrigens schon im Altertum (Ägypten) verwandt wurden (auch **Dioskroides** gibt ein Rezept: Kochen von Bleioxyd mit Öl), empfiehlt es sich, die Bleiglätte vor dem Ölsäurezusatz mit etwas Wasser anzurühren. Zur Herstellung von Senfpflaster streut man ein Gemenge von entfettetem Senfmehl mit Traumaticin auf ein mit Kautschuklösung bestrichenes Papier und drückt die Masse mit einer Walze fest.

Über die Anfertigung von Senfpapier (als Senfpflaster) siehe **Polyt. Notizbl. 1868, Nr. 20.**

Ein flüssiges, auf der Wunde schnell zu einem farblosen, wasserbeständigen Häutchen eintrocknendes Pflaster erhält man aus 80 Tl. Kollodium und 20 Tl. einer Lösung von 30 Tl. absolutem Sprit und 70 Tl. einer 10proz. ätherischen Dammarharzlösung, die man zur Entfernung der Harzsäuren wiederholt mit Kalilauge 1 : 500 ausschüttelt und mittels geglühten Natriumsulfates entwässert. **(D. R. P. 149 795.)**

Bei der Bereitung von Kollodium für pharmazeutische Zwecke empfiehlt es sich nach **N. Keulemans,** um ein in Äther klar lösliches Produkt zu erhalten, die Nitrocellulose nicht zu trocknen, sondern durch Waschen mit Spiritus vom Wassergehalt zu befreien. (Ref. in **Chem.-Ztg. Rep. 1921, 62.)**

Ein die Wunde abschließendes Präparat erhält man nach **Norw. P. 31 333** aus Paraffin oder einem ähnlichen leicht schmelzbaren Stoff, dessen Tropfen die Haut nicht verbrennen, durch Mischen mit einem geeigneten Medikament, z. B. Salol. Man bringt das Gemenge am besten in Kerzenform.

549. Verbandstoffe, Literatur, Allgemeines, Herstellung.

Zelis, P., Die medizinischen Verbandmaterialien, mit besonderer Berücksichtigung ihrer Gewinnung, Fabrikation, Untersuchung und Wertbestimmung sowie ihrer Aufbewahrung und Verpackung. Berlin 1900. — Koller, Th., Die Technik der Verbandstoffabrikation. Wien und Leipzig 1893.

Über Verbandstoffe aus Nesselfaser siehe **A. Lohmann, Pharm. Ztg. 1917, 658.** Vgl.: Verbandmaterialien aus Leinenfasern. (**Österr. Wollen- u. Leinenind. 1914, 34, 335.**)

Die Wirkungsweise der Verbandstoffe in physiologisch chemischer Hinsicht, also was die Bindung von Farbstoffen, Säuren, Laugen, Eiweis, Bakterien usw. betrifft, und die verschiedene Anwendbarkeit der Friedens- und Kriegsersatzware hinsichtlich der Saugfähigkeit, beschreibt **A. Belák in Biochem. Zeitschr. 96, 203.**

Über die mangelhafte Beschaffenheit der im Handel erhaltbaren Verbandwatte und die Anforderungen, die man an sie stellen muß, siehe **W. Zänker** und **K. Schnabel** in **Berl. klin. Wochenschrift 1914;** vgl. **A. Lohmann** und **W. Roescheisen, Pharm. Ztg. 59, 215, 234, 245.**

A. Lohmann ist der Ansicht, daß sich die Anforderungen an eine Verbandwatte nach ihrem Verwendungszweck zu richten hätten und schlägt daher eine Einteilung vor, je nach diesem Zweck zur Behandlung von Augen, Wunden, Verbänden für Entbindungs-, Veterinär- und Wischzwecke usw. Ebenso hätte sich die Bewertung nach dem Gewichte zu richten. (**Pharm. Ztg. 59, 628.**)

Die von den deutschen Soldaten ins Feld mitgeführten Verbandpäckchen für den ersten Verband bestanden aus einem vielfach zusammengelegten Stück Verbandmull, an dem eine Binde befestigt war. Jedes Päckchen war in Pergamentpapier eingehüllt, sterilisiert und luftdicht verschlossen im Rock eingenäht. (**E. Heymann, Pharm. Ztg. 59, 783.**)

Nach **E. Heymann** bietet ein trockener, aseptischer Verband aus Tupfermull und Watte, der mit Binden, Heftpflaster oder Leukoplast befestigt ist. den besten Wundschutz. (**Pharm. Ztg. 59, 783.**)

Der erste praktisch brauchbare Verbandstoff, der mit Carbolsäure getränkt war, wurde 1870 von **Lister** eingeführt, und im selben Jahre erfolgte die Aufnahme gereinigter Baumwollwatte in die Verbandstoffpraxis durch **v. Bruns.**

Die Fabrikation der Verbandwatte beschreibt **A. Mühlstein** in **Monatsschr. f. Textilind. 27, 223, 251** u. **279.**

Über das Entfetten und Bleichen von Verbandwatte mit Penterpol siehe **R. Pott, Zeitschr. f. Textilind. 16, 64.**

Bei der Fabrikation der hydrophilen oder Verbandbaumwolle schließt sich an die mechanische Behandlung (Sortieren, Reinigen, Schlagen, Krempeln) des Rohmateriales die chemische Behandlung an, die im Waschen, der Behandlung mit Alkalien, dem Bleichen und Entwässern besteht. Das Material passiert dann ein Säurebad, wird abermals entwässert, mit Alkali behandelt, gesäuert, neutralisiert und abgeschleudert, gelangt in die Trockenräume und von da nach der vollendeten Trocknung bei 105° zur Sterilisation, die mit der gekrempelten, auf Walzen aufgewickelten Ware erfolgt. Außer zu Verbandzwecken dient dieses hochveredelte Material auch zur Herstellung von Celluloselösungen, für die Lackfarbenfabrikation und zur Filtration von Milch, Ölen oder Sirupen. (**Leipz. Färberztg. 1905, 265.**) — Vgl. **Bd. II [252].**

Nach **Pharm. Zentrh. 1910, 101** wird Verbandwatte aus den Kämmlingen (das sind Abgänge aus den Spinnereien) in der Weise hergestellt, daß man sie entfettet, unter einem Druck von 3 Atm. 12 Stunden lang mit einer 5proz. Sodalösung kocht und mit einer klaren Chlorkalklösung bleicht. Dann bringt man die Watte in ein Bad von sehr verdünnter Salzsäure und wäscht in einer Lösung, die unterschwefligsaures Natron und Stearinseife enthält, letztere erzeugt den knirschenden Griff. Wird dieser nicht gewünscht, so wird die Watte durch ein Bad von Natriumbicarbonat gezogen, wobei sie weich wird ohne ihre Saugfähigkeit zu verlieren. Um gebleichter Baumwolle die Saugfähigkeit zu nehmen wird sie in einem Alaunbad gespült.

Nach **H. Tamin** ist es zur Herstellung von Watte nicht nötig, die Baumwolle unter Druck abzukochen, sondern es genügt, wenn man sie 4 Stunden mit 10 g Ätznatron und 5 g Harzseife (als Lösungsmittel für das Baumwollwachs) pro Liter Wasser kocht, kochend heiß mit einer Lösung von 2 g Soda oder 1 g Ätznatron im Liter Wasser spült, mit Chlor bleicht, absäuert, mit Bisulfit nachbehandelt und abspült. Weiches Wasser anzuwenden ist von Vorteil. (Ref. in **Chem.-Ztg. Rep. 1908, 619.**)

Es besteht ein Widerspruch zwischen der Forderung nach chemisch reinem indifferenten und aseptischen Verbandmaterial einerseits und der Mode des krachenden Griffes andererseits. Dieser Griff wird z. B. auch mit einer Appreturmasse erzeugt, die aus Ölsäureseifen bzw. Weinsäure besteht. Die Seifen unterliegen nun weiteren Oxydationsprozessen, und es entstehen Produkte, die ebenso wie die weinsauren Salze ausgezeichnete Nährböden für Pilze abgeben. Jn Rußland lehnten jedenfalls die Militärsanitätsanstalten Verbandwatte mit krachendem Griff ab. (**F. Erban, Färberztg. 24, 343.**)

550. Verbandstoffimprägnierung.

Zur Herstellung von Wasser leicht aufnehmender Watte kocht man sie 4 Stunden in einem Bad, das im Liter 10 g Ätznatron und 5 g Kolophonium enthält, wäscht, kocht mit schwacher Soda- oder Ätznatronlösung aus, behandelt das Material 4 Stunden in 1—1,5grädiger Chlorlauge, wäscht, säuert ab, wäscht, behandelt mit Bisulfit und wäscht schließlich aus. (**H. Tamin,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 178.**)

Zur Herstellung von Verbandstoff imprägniert man die betreffenden Gewebe nach **D. R. P. 269 854** mit einer sehr verdünnten Lösung von Saponin, oder man bestreut sie mit Saponinpulver und trocknet. Auf diese Weise wird der Verbandstoff saugfähiger für das Wundexsudat.

Kräftig saugend wirkende Verbandstoffe erhält man durch etwa 15 Minuten währende Behandlung von genetzter und in 1—3grädiger heißer Schwefelsäure gespülter Wolle in einer klaren 6grädigen Chlorkalklösung. Die gechlorte Wolle wird dann gespült und bildet ein glattes, glänzendes und auch nach starker Durchtränkung luftdurchlässiges Verbandmaterial. **(D. R. P. 318 157.)**

Um Verbandmaterial keimfrei zu machen und keimfrei zu erhalten, rollt man es mit Wellpappe, die mit Gelatine getränkt und mit Formaldehyd gehärtet wurde, zusammen auf und behandelt das so in abstandsicheren Wicklungen angeordnete Material mit Dampf. **(D. R. P. 283 942.)**

Über die Herstellung von Jodoformgaze im Großbetrieb siehe **Pharm. Ztg. 1910, 742.**

Zur Fixierung flüssiger Desinfektionsmittel auf Geweben kocht man die Stoffe nach **D. R. P. 101 756** zunächst in einer Seifenlösung, trocknet und erzeugt auf der Faser mit Hilfe einer das Antiseptikum (Kresol, Phenol) enthaltenden Chlorzinklösung eine Metallseife, die sich auch im Innern der Faser fixiert. Das Tuch wird sodann leicht ausgedrückt und getrocknet und bleibt stets feucht, da das Chlorzink Wasser anzieht. Diese Tücher dienen als antiseptische Umhüllungen oder als antiseptische Wischtücher.

Zur Herstellung eines aseptisch-sterilen Näh- und Verbandmateriales behandelt man die Faser zur Überführung in einen keimfreien und keimtötenden Zustand und zu gleichzeitiger Erzielung dauernder Geschmeidigkeit mit Perubalsam. **(D. R. P. 266 953.)**

Nach **Pharm. Zentrh. 1881, 236** hat sich für Verbandzwecke ein mit einer Lösung von Phenol in Spiritus getränktes Jutegewebe bewährt. Oder man tränkt 1000 Tl. entfetteten Mull oder entfettete Gaze mit einer Lösung von 120 Tl. 90proz. verflüssigter Carbolsäure in 1000 Tl. Weingeist, drückt aus und läßt die Carbolgaze bei Zimmertemperatur trocknen.

Zur Bekämpfung von Fäulnis und Schimmel, oder parasitären Pflanzenkrankheiten, verwendet man Mono- oder Dinitrophenole, deren Hydroxylwasserstoff durch organische Säure- oder Alkalireste ersetzt ist, in ölgelöstem oder emulgiertem Zustande. Man erhält so Stoffe, die starke antiseptische Wirkung besitzen, jedoch nicht explosiv sind, niedrig schmelzen und sich in Ölen u. dgl. lösen. Zur Herstellung einer antiseptischen Gaze imprägniert man z. B. 900 Tl. hydrophiler Gaze mit einer Lösung von 100 Tl. Acetyl-2, 4-dinitrophenol in je 700 Tl. Äther und 90proz. Sprit. Man schlägt die Gaze in Papier ein, beschwert mit Gewichten und trocknet z. B. aus Haspeln. In ähnlicher Weise kann man auch Watte behandeln, als Lösungsmittel Aceton verwenden und die Acetyl- durch die Formyl- oder Benzoylgruppe ersetzen. **(D. R. P. 289 220.)**

Zur Herstellung von Benzoesäurewatte oder -gaze tränkt man entfettete Watte oder Gaze nach **Hager, S. 19,** mit einer Lösung von 50 g Benzoesäure, 10 g Ricinusöl und 10 g Kolophonium in 2430 ccm 90proz. Spiritus.

Zur Herstellung zusammengesetzter Tonerdelösungen, geeignet z. B. zur Imprägnierung von Verbandstoffen, sättigt man essigsaure, ameisensaure oder milchsaure Auszüge medizinisch, kosmetisch oder technisch wirksamer Stoffe ganz oder teilweise mit Aluminiumhydroxyd bzw. mit Aluminiumsulfat und fällt dann in letzterem Falle die Schwefelsäure durch eine Base, z. B. Calciumcarbonat, aus. Man erhält so einheitliche Mischungen von essigsaurer Tonerde, z. B. mit Pflanzenauszügen, die sich beim gewöhnlichen Mischen nicht ausscheidungsfrei herstellen lassen. **(D. R. P. 189 959.)**

Zur Herstellung von Formalin-Verbandmaterialien imprägniert man die geeigneten Stoffe mit glycerinalkoholischer Formalinlösung und trocknet die Vließe in breiter Lage bei Abschluß direkten Sonnenlichtes auf horizontalen Holzhürden bei gewöhnlicher Temperatur nicht bis zur vollständigen Dürre. Zur Fixierung des Formaldehyds besprengt man das Material dann mit einer ätherischen Lanolinlösung, faltet die Stoffe zusammen, preßt sie 2 Stunden und trocknet wie vorher. Zur Sterilisierung der Verbandstoffe setzt man sie in geschlossenen Kisten mit doppeltem Boden während 24 Stunden der Einwirkung von Formaldehyd und Wasserdämpfen aus und bewahrt die Stoffe zweckmäßig in denselben Kisten an kühlem Ort auf. **(P. Zelis, Pharm. Ztg. 1904, 617.)**

Zur Herstellung von Verbandstoffen werden Gewebe nach **D. R. P. 222 292** mit einer Mischung imprägniert, die aus 3 Tl. Bariumsuperoxyd und 1 Tl. mit Kollodium versetztem Paraform besteht. Man trocknet und überdeckt den Formaldehydgeruch durch einen geeigneten Riechstoff.

Zur Herstellung von aseptisch und antiseptisch wirkenden Verbandstoffen tränkt man Verbandgaze mit einer Aufschwemmung, die man durch Behandlung eines Gemenges von Bolus, Harz und antiseptischen Mitteln mittels Alkalis erhält. **(D. R. P. 160 583.)** Nach dem Zusatzpatent kocht man die Verbandgaze in einer Aufschwemmung von Bolus in indifferenten, sein Haften auf den Geweben unterstützenden Mitteln von Art der Gelatine, Hausenblase, nichtgerinnender Eiweißstoffe, Stärke, Dextrin, Zucker mit oder ohne Zusatz von Glycerin, evtl. auch in Verbindung mit anderen Chemikalien. **(D. R. P. 231 495.)**

Zum Imprägnieren von Faserstoffen, namentlich Verbandstoffen, verwendet man lösliche Kieselsäure, die nach der Imprägnierung gelatiniert und erhärtet und so einen von fremden Salzen freien, dichten Überzug bildet, der überdies basische Farbstoffe aufzunehmen und mit ihnen besonders leuchtende Farblacke zu bilden vermag. **(D. R. P. 312 958.)**

Wirksame Verband- und Filterstoffe erhält man nach **D. R. P. 329 810** durch Tränkung von Geweben mit kolloidalen Kieselsäurelösungen unter evtl. Zusatz von Metallsalzen oder anderen heilkräftigen Stoffen und folgende Trocknung der Gewebe. Als Filter sind die Stoffe geeignet, die Farbstoffe vieler gefärbter Lösungen zu fixieren.

551. Verbandgewebeersatz. Menstruationsbinden.

Über heimische Ersatzmittel unserer Verbandstoffe und die Verwendung von Filtrierpapier statt Mull siehe **Zur Verth, Umschau 191, 452.**

Als Verbandstoff kam früher ein durch hohe Saugkraft ausgezeichnetes, aus Papierstoff und Schwammabfällen wie üblich auf der Maschine erzeugtes Schwammpapier in den Handel. (**D. Ind.-Ztg. 1870, Nr. 17.**)

Ein Verbandwatteersatz besteht aus einer einseitig mit wasserdichtem Papier beklebten mit Pflanzenschleim getränkten Zellstofflage. Das Ganze wird gepreßt und getrocknet. (**D. R. P. 299 294.**)

In Verbindung mit rohem Zellstoff, dem losen, watteartigen Papiererzeugnis, wird auch Kreppapier vielfach zu Verbandzwecken benützt. Das Kreppapier wird auf der Papiermaschine durch sog. Schaber erzeugt, die das noch feuchte Papier (durch Hemmung) in kleine unregelmäßige Falten legen. (**U. Haase, Kunststoffe 6, 10 u. 21.**) — Vgl. **Bd. II [165].**

Auch Pergamentpapier wurde als Ersatz für Verbandgaze vorgeschlagen. Vgl. **Chem. Zentr.-Bl. 1919, II, 35.**

Zur Herstellung von Verbandstoffen entzieht man alter Pausleinwand die für sich als Klebstoff verwendbaren anhaftenden imprägnierenden Materialien durch Auskochen mit Wasser. (**D. R. P. 316 046.**)

Über einen Verbandstoff aus Nadelholzcellulose, Strohbastfasern und desinfizierenden Stoffen siehe **Chem.-Ztg. Rep. 1910, 232.**

W. Roescheisen empfahl zum Ersatz der Verbandwatte bzw. zur Streckung der während des Krieges geringen Baumwollvorräte, die in England auch in Friedenszeiten verwendete sog. Patentholzwollwatte, die aus etwa 80% Holzwolle und etwa 20% Verbandwatte besteht. (**Pharm. Ztg. 59, 927.**)

Walcher wieß in **Papierztg. 1883, 969** darauf hin, daß sich zur Herstellung der für Verbandzwecke geeigneten Holzwolle am besten die Weißtanne eignet, da der aus ihr hergestellte Schliff fast kein Harz, sondern nur ätherische Öle enthält und auch nach völligem Eintrocknen eine Aufsaugungsfähigkeit behält, die jene des getrockneten Torfes oder anderer Holzcellulosearten um 40—100% übertrifft.

Über die Verwendung von Moos, das, um das Abbröckeln zu verhüten, ohne weitere Reinigung in Kalikostoff eingeschlagen wird, als Verbandstoff siehe **Wien. klin. Wochenschr. 1918, 1182.**

Als Verbandstoff zu jeder Wundbehandlung eignet sich sorgfältig von Holzteilen befreites gewaschenes und getrocknetes Sphagnumtorfmoos, das man in Kissen füllt und in ihnen sterilisiert. (**Umschau 1917, 247.**)

Besonders geeignet als Watteersatz für Verbandzwecke ist jedoch nach **M. Wegner** die sog. Baumwollalge der Gattung Confera, deren Abart Bombycina Ag. wegen ihrer hohen Saugwirkung kultiviert werden sollte. (**Apoth.-Ztg. 1918, 415.**)

Als ideales Verbandmaterial eignet sich, und zwar auf Grund der Tatsache, daß Kieselsäure auch in kleinsten Mengen das Bindegewebewachstum anregt, die kieselsäurereiche Hopfenrebe bzw. Hopfenstaude, die chemisch entsprechend behandelt, eine seidenweiche, elastische Faser liefert, und ein Wundwattematerial darstellt, dessen vernarbende Wirkung durch seinen Gehalt an organisch gebundener Metakieselsäure bedingt ist. (**A. Krüche, Ärztl. Rundsch. 1919, Nr. 49.**)

Zur Herstellung eines desinfizierenden Verbandmittels sättigt man trockenen, unter Vermeidung stärkerer Erwärmung mit Alkalilauge vorbehandelten Torfmull bei höchstens 90° mit Chlorgas. Das grobpulverige, völlig trockene Produkt vermag sein zehnfaches Eigengewicht Flüssigkeit aufzusaugen und gibt auch bei längerem Lagern im unverschlossenen Zustande nur einen kleinen Teil seines Chlorgehaltes ab. (**D. R. P. 303 787.**)

Zur Herstellung von Menstruationsbinden geeignetes Material erhält man durch Entfettung von Torffaser in kochender verdünnter Alkalilauge, folgendes Wässern des Materiales, Aufkochen in reinem Wasser und schließliches Trocknen, wodurch die Saugfähigkeit des Torfes erheblich erhöht wird. Die Masse eignet sich auch als blutstillender Verbandstoff. (**D. R. P. 317 510.**)

552. Guttaperchapapier (Kataplasma), Catgutfäden; Festverbände.

Die Herstellung von Guttaperchapapier ist in **D. R. P. 26 079** beschrieben.

Einen zusammenfassenden Bericht über Eigenschaften und Prüfung von Guttaperchapapier, gummierten Stoffen, wasserdichtem Papier und Billrothbatist bringt **Utz** in **Gummiztg. 317, 586.**

Zur Herstellung von Guttaperchapapier imprägniert man Papierbahnen mit Guttaperchalösung, trocknet im Kalander, hängt die Flächen in geschlossenen Räumen auf, so daß sie sich nicht berühren und behandelt sie mit Chlorschwefeldampf oder Schwefelwasserstoff bzw. zieht die Bahnen durch vulkanisierend wirkende Flüssigkeiten, wie Lösungen von Schwefelammonium, Wasserstoffpersulfid oder Schwefelwasserstoff in Wasser bzw. Alkohol. (**D. R. P. 26 079.**)

Zur Herstellung von Verbandstoffen, die sich von jenen aus Kautschuk durch ihre Durchsichtigkeit unterscheiden, und wenn auch wasserunlöslich, doch nach dem Anfeuchten schmiegsam werden, sich den Körperteilen anpassen und nach dem Trocknen ähnlich wie ein Gipsverband

die angenommene Form beibehalten, verwendet man Häute aus Conophallusarten. (**D. R. P. 251 248.**)

Zur Herstellung eines Guttaperchaersatzes tränkt man Papier zwecks Erhöhung seiner Geschmeidigkeit mit essigsaurem Kali, macht es sodann im halbtrockenen Zustande mit fettsaurer Tonerde wasserfest und erhält so nach dem schließlichen Überziehen mit einem geeigneten Lack ein als Verbandstoff oder wasserdichte Unterlage das Guttaperchapapier oder Gummiblätter völlig ersetzendes Material. (**D. R. P. 295 421.**) S. a. **D. R. P. 88 114** (**Bd. II [164]**).

Ein als Ersatz für Verbandstoffe geeignetes, dünnes, wasser- und gasdichtes, widerstandsfähiges Häutchen erhält man aus Därmen dadurch, daß man sie zum Zwecke der Verdünnung mittels Preßluft auseinandertreibt. Das Material wird vorher entfettet, während der Behandlung zweckmäßig mit einem schützenden Überzug versehen und nachträglich geräuchert oder mit Formaldehyd gegerbt. Die Därme bleiben gasdicht und bilden einen Ersatz für Zeppelinhäutchen, weiter auch ein Material zur Herstellung von Betteinlagen, Schläuchen, Eisbeuteln, Handschuhen, Fingerlingen, Membranen, Luftschläuchen für die Radbereifung, Verschlußkapseln und für die Verklebung von Luftschiffhüllen. (**D. R. P. 307 654.**) — Vgl. **Bd. II [404]**.

Als alkoholunempfindlicher Guttaperchaverbandersatz eignet sich ein Stoff, den man durch Einlegen von aus Acetylcelluloselösung hergestellten Häutchen in konzentrierten Alkohol gewinnt. (**D. R. P. 317 145.**)

Der sog. Billroth-Batist wird nach **Techn. Rundsch. 1912, 172** hergestellt durch Bestreichen des Gewebes mit einem Gemenge von Leinöl und 3% Bleiglätte oder $1^1/_2$% Glätte und $1^1/_2$% Mennige, etwas Paraffin und Benzin. Nach dem Trocknen bringt man einen zweiten Aufstrich an, der aus derselben Masse mit einem Zusatz von etwa 5% Standöl erhalten wird. Zum Glätten des Batistes wird die Masse nachträglich abgeschliffen oder kalandriert.

Die Herstellung von Billroth- und ähnlichen Batisten, sowie jene der Verbandstoffe ist in **Erf. u. Erf. 43, 346** bzw. **Umschau 20, 569** beschrieben.

„Kataplasma", ein künstlicher Breiumschlag, wird nach **A. Russow, Pharm. Ztg. 1909, 365**, in der Weise bereitet, daß man Wattetafeln mit einer Lösung von Carragheenmoos oder einer Leinsamenabkochung tränkt, die imprägnierten Massen trocknet, preßt, in rechtwinklige Stücke zerschneidet und mit Guttaperchapapier umhüllt in passenden Papierumschlägen in den Handel bringt. Vor dem Gebrauch werden die Stücke in heißem Wasser gequellt, auf die betreffende Körperstelle aufgelegt, mit dem Guttaperchapapier bedeckt und mit einem wollenen Tuche umwickelt.

Zur Herstellung von trockenen, mit Desinfektions- oder Arzneistoffen gesättigten Kataplasmen imprägniert man den Hüllstoff vor dem Auflegen auf die mit der antiseptischen oder arzneistoffhaltigen Schleimlösung getränkten Wattevliesse mit einer prozentual stärker konzentrierten Lösung der benutzten Desinfektions- oder Arzneistoffe. (**D. R. P. 232 799.**)

Zum Sterilisieren von Catgutfäden, ohne Beeinträchtigung ihrer Verwendbarkeit, behandelt man sie mit einer wässerigen Lösung von Jodjodkalium und Formaldehyd. Das Produkt, das auf diese Weise völlig keimfrei wird, und steril gepackt ohne Veränderung aufbewahrbar ist, behält seine Form und Geschmeidigkeit. (**D. R. P. 170 077.**)

Zur Herstellung eines im Inneren keimfreien Catgutmateriales dreht man die Därme nicht wie sonst freihängend, sondern innerhalb einer desinfizierenden Lösung von 10 Tl. Kochsalz und 1 Tl. Quecksilbersublimat in 1000 Tl. Wasser oder in einer zugleich auch gerbenden Flüssigkeit, die man durch Lösen von 4 Tl. Kaliumjodid und 2 Tl. Jod in 1000 Tl. destilliertem Wasser erhält. Auf diese Weise wird der Eintritt von Keimen in den Faden verhindert und seine Durchtränkung mit der Flüssigkeit bewirkt. (**D. R. P. 236 802.**)

Nach **D. R. P. 266 953** behandelt man Verbandmaterial (z. B. die aus Därmen hergestellten Catgutfäden) während 3 Wochen in einer Lösung von 10 Tl. Perubalsam in 90 Tl. Äther. Man trocknet dann das so imprägnierte Material bei etwa 20° im Sterilisator, wobei das Lösungsmittel verdampft und der Perubalsam als feiner desinfizierender Überzug auf und in den nunmehr geschmeidigen Fäden verbleibt.

Zur Herstellung von Catgut behandelt man gespaltene, gereinigte und desinfizierte Därme um ihr Zusammenrollen zu verhüten, vor oder während der Desinfektion mit verdünnten Säuren oder Lösungen saurer oder anderer Salze, die sich wie Eisenchlorid oder Kupfersulfat in Wasser lösen. (**D. R. P. 327 402.**)

Nach **D. R. P. 332 383** werden die Darmfäden, ehe sie gedrellt werden, mit einer Lösung von elementaren Brom oder Chlor behandelt und evtl. in Jodlösung gebracht.

Zum Sterilisieren von Catgut behandelt man die Därme nach dem Laugen, Entschleimen und Wässern, jedoch vor dem Drehen etwa $2^1/_2$ Stunden mit einer 0,5proz. Diaminomethylacridiniumchloridlösung. (**D. R. P. 331 169.**)

Zur Sterilisation von Catgut behandelt man das nach **Claudius** mit Jod-Jodkalium imprägnierte Material mit Natriumthiosulfat, legt es dann in destilliertes Wasser und weiter in 95proz. Alkohol ein, dämpft die Fäden in Glasröhren mit dem Dampf 70proz. Alkohols und schließt sie zusammen mit 94proz. Alkohol in Glasröhren ein, die man auf 100° erhitzt. (**D. R. P. 336 799.**)

Nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1922, 871** erfolgt die einwandfreie Sterilisierung der Catgutfäden nur durch 48stündige Behandlung des Materials mit 10proz. Jodlösung.

Zum Befestigen von Verbänden wird eine Lösung von 50 Tl. Kolophonium, 1 Tl. venezianischem Terpentin und 50 Tl. Äther empfohlen. **(Apoth.-Ztg. 1917, 103.)**

Die für Verbandzwecke als Klebstoff dienenden sog. abgestumpften Harzsäuren sind Kolophonium-Terpentin-Benzollösungen, deren Zusammensetzung so gewählt sein muß, daß die Klebkraft der Schicht stark und anhaltend ist, auch sollen die verwendeten Lösungsmittel reizlos sein. Diese abgestumpften Harzlösungen enthalten in 70 Tl. Benzol gelöst 10 Tl. Terpentin und 20 Tl. Kolophonium, von deren Harzsäuren jedoch nur 5—7% durch Natriumbicarbonat abgestumpft werden, so daß eine Reizung der Wunde durch Harzseife nicht zu befürchten ist. **(K. Dieterich, Pharm. Ztg. 59, 937 (938)** und **60, 23.)** Vgl. **L. Berend, ebd. S. 52.** Verfasser ist der Anschauung, daß auch nur teilweise mit Alkali abgestumpfte Harzsäure keine ideale Verband- und Bakterienfixation gewährleistet.

Über Bereitung und Eigenschaften des zu chirurgischen Zwecken dienenden Wasserglases siehe **J. Regnauld, Polyt. Zentr.-Bl. 1874, 713.** Die Klebkraft des zur Herstellung von Binden und Verbandstoffen dienenden Wasserglases steigt mit seinem Gehalt an Kieselsäure und seiner Konzentration. Ein solches beispielsweise 30proz. Kali-Wasserglas erhält man beim Verschmelzen eines Gemenges von 63 Tl. feinem weißem Sand und 33 Tl. Pottasche. — Vgl. **Bd. I [475].**

Um die Porosität des Gipsverbandes zu erhöhen, verwendet man nach **D. med. Wochenschr. 1910, 526** eine Mischung von 10 g arabischem Gummi, 20 g Stärke, 27 g gepulverter Kreide und 60 g Aluminiumsulfat, von der man 1 Tl. mit 5 Tl. Gips innig vermengt. Die so imprägnierten Binden geben beim Eintauchen im Wasser Kohlensäure ab, die den Verband während des Erhärtens lockert.

Ein Verbandstoff besteht nach **D. R. P. 297 208** aus trockener, durch vorherige Kleisterung quellfähig gemachter Stärke. — Vgl. **Bd. II [498].**

Zur Herstellung eines Zinkleimverbandes verarbeitet man Zinkweiß, Gelatine und Wasser mit Glykol, von dem man weniger wie die Hälfte von dem sonst der Masse noch zugesetzten Glycerin verbraucht. So hergestellte Verbände haben überdies den Vorzug, gleichmäßiger zu erhärten als glycerinhaltige Verbände, sie trocknen ohne Druck allmählich ein. **(D. R. P. 302 072.)**

Nach **F. Daum, Seifens.-Ztg. 1912, 902,** wird ein Lack für Verbandgaze hergestellt durch Lösen von je 0,1 Tl. feinstem, säurefreiem Schellack und Ricinusöl mit 1 Tl. Borsäure in einem Gemenge von 100 Tl. Alkohol und 100 Tl. Äther.

553. Einreibungsflüssigkeiten, Restitutionsfluid.

Von den zahllosen gegen Gicht, Rheumatismus usw. verwandten Einreibungsflüssigkeiten, deren wirksames Prinzip in den meisten Fällen der Spiritus ist, werden nur einige Beispiele gebracht, im übrigen sei auf die Spezialliteratur, besonders auf die zeitweise in den Fachblättern erscheinenden Zusammenstellungen neuerschienener Heilmittel, verwiesen.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 951** erhält man ein dem „Amol" ähnlich zusammengesetztes, dem Karmelitergeist gleichendes Präparat aus 3 g Melissenöl, 2 g Citronenöl, je 1 g Macis-, Nelken- und Kassiaöl, 700 g 95proz. Spiritus und 300 g destilliertem Wasser; man färbt evtl. mit 5 g Safrantinktur. Solche Produkte wie auch Carmol, Lebensessenz usw. sind massenhaft im Handel und haben im allgemeinen ähnliche Zusammensetzung.

Zur Herstellung von Franzbranntweinessenz vermischt man 100 Tl. rohen, versüßten Salpetergeist, 100 Tl. Essigäther, 10 Tl. Holzessig und 40 Tl. 90proz. Spiritus und verdünnt 10 g dieses Gemenges mit 3 l 55—60proz. Weingeist. **(Hager, S. 182.)**

Diana Menthol-Franzbranntwein besteht aus einer Lösung von Menthol und Essigäther in verdünntem Spiritus.

Die Neun-Geister-Einreibung ist aus Camphergeist, Seifengeist, Salmiakgeist, Ameisengeist, Lavendelölgeist, Rosmaringeist usw. zusammengesetzt und wird gegen Ischias, Rheumatismus usw. empfohlen. **(Pharm. Ztg. 1916, 419.)**

Ein Glieder- und Nervengeist besteht aus ätherischen Ölen, Seife, einer Campherart und Weingeist. Antagran I ist ein mit synthetischem Campher und 0,24% Salicylsäure bereiteter Campherspiritus. **(C. Mannich, Apoth.-Ztg. 30, 517.)**

Rheumalin ist ein Liniment, in dem 16,7% wasserfreies Ammoniak, 14% Petroleum, 6% Olivenöl neben geringen Mengen Campher und Wasser gefunden wurden. Rheumatin bestand aus ca. 7 Tl. Kalilauge, fettem Öl, 5,4 Tl. Campher, 40 Tl. Weingeist, Wasser und Rosmarinöl. Rheumasotal enthält 25% eines Gemenges von Amyl-, Benzyl- und Glycerinformal-Salicylsäureester, gelöst in fettem Öl. **(Pharm. Zentrh. 1917, 7 ff.)**

Rheumastack ist eine Mischung aus 5 g Spiritus, 20 g Fichtennadelextrakt, 30 g Ammoniakflüssigkeit und 45 g Wasser. Nervin ist eine mit Chlorphyll grün gefärbte Lösung von 4—5% Campher in denaturiertem Sprit. **(Apoth.-Ztg. 28, 295.)**

Restitutionsfluid ist ein besonders in der Tierheilkunde verwendetes Heilmittel, das als schmerzstillende Einreibung dient, dessen freihändiger Verkauf jedoch nur bedingt zulässig ist. Nach **C. Friedrich Otto, Seifens.-Ztg. 1912, 527** u. **578,** stellt man eine solche Lösung z. B. her aus 50 Tl. Campherspiritus, 20 Tl. Seifenspiritus, 10 Tl. Ätherweingeist (Hoffmanntropfen), 5 Tl. Salmiakgeist und 15 Tl. Spanischpfeffertinktur; der teure Campherspiritus kann in billigeren Präparaten auch durch andere Mittel, z. B. Terpentinöl usw., ersetzt sein. Der „Opodeldok" ist hingegen ein Seifenpräparat, das man beispielsweise erhält, wenn man 5 Tl. weißer Grund-

seife mit je $2^1/_2$ Tl. heller ungefüllter Seife und Campher und mit 5 Tl. Salmiakgeist mit oder ohne Zusatz flüchtiger Linimente in 85 Tl. 95proz. Spiritus löst. Bezüglich der Anwendung dieser Mittel sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Kwizdas Restitutionsfluid besteht nach **Pharm. Zentrh. 1911, 827** aus 1,5% Campher, 1,5% Lorbeeröl, 1% Salmiakgeist, 3% Äther, 3% Arnicatinktur und 90% denaturiertem Spiritus.

Englisches Restitutionsfluid, ein Einreibungsmittel für Pferde, ist eine Mischung von Ameisen-, Seifen- und Salmiakgeist, Kresolseifenlösung, Äther, Spiritus und Campher. (**Pharm. Ztg. 1916, 509.**)

Ein trockenes, zur Selbstbereitung des Restitutionsfluides dienendes Präparat erhält man aus Soda oder Pottasche, spanischem Pfeffer, Senf und ätherischen Ölen einerseits und Salmiak andererseits, die in gesonderten Päckchen in den Handel kommen und vor dem Gebrauch in warmem Wasser gelöst werden. Es bildet sich Ammoniumcarbonat, das sich beim Erwärmen in Ammoniak und Kohlensäure spaltet, von denen das erstere die ätherischen Öle wasserlöslich macht und für sich die Wirkung des Restitutionsfluides verstärkt. (**D. R. P. 332 553.**)

554. Arzneipflanzenkultur.

Arends, G., Volkstümliche Anwendung der einheimischen Arzneipflanzen. Berlin 1916. — Arzneipflanzen-Merkblätter des Berliner Gesundheitsamtes. Berlin 1917. — Gehes Arzneipflanzenkarten. Dresden 1921.

Über einheimische Arzneipflanzen und ihre Ausbeute siehe **Thoms** in **Pharm. Ztg. 1917, 381.**

Über neuere Probleme der Arzneipflanzenkultur siehe ferner **R. Wasicky** in **Österr. Apoth.-Ztg. 57, 71, 77** u. **83.**

Den Anbau von Arzneipflanzen im eigenen Garten befürwortet **J. van Laren** in **Apoth.-Ztg. 31, 102**; vgl. **Pharm. Ztg. 61, 265.**

Einige Leitsätze für die Kultur der Arzneipflanzen veröffentlicht **A. Tschirch** in **Schweiz. Apoth.-Ztg. 1917, 376.**

Zur Kultur der Arzneipflanzen empfiehlt sich der Anbau aller üblichen Sorten, deren Absatz sichergestellt ist. Für den Anbau im Großen eignen sich die Umbelliferen, Anis, Fenchel, Kümmel, Koriander und die Pfefferminzarten, ferner Insektenpulver liefernde Pflanzen und von toxischen, sonst wildwachsenden Gewächsen Atropa, Hyoscyamus, Digitalis, Aconitum, Datura und andere auch ausländische Pflanzen, mit denen allerdings erst Kulturversuche angestellt werden müßten. (**P. Bohrisch, Apoth.-Ztg. 31, 632 u. 642.**)

Die schon vor dem Kriege angestellten Versuche des Anbaues von Arzneipflanzen auf heimischem Boden wurden durch den Krieg stark gefördert, als Mangel an gewissen Drogen, besonders Mohn, Hydrastis, Rhabarber und Insektenblüten, auftrat, doch dürfte es sich auch jetzt empfehlen, mehr als es bisher geschah, Öl- und Arzneipflanzen anzubauen, um vom Auslande unabhängig zu werden. (**O. Tunmann, Umschau 19, 224.**)

In der Tat war die Einfuhr an Arzneipflanzen aus dem Auslande vor dem Kriege außerordentlich groß. So nennt das Statistische Jahrbuch für das Jahr 1912 eine Einfuhrziffer von 10 538 t im Werte von 11 591 000 Mark, darunter aus Rußland 1001 t im Werte von 1 101 000 Mark, aus Österreich 1 560 000 Mark (1418 t), wobei jedoch nicht zu übersehen ist, daß die übrigen Drogen zumeist tropischer Herkunft sind, ihr Anbau in unseren Ländern demnach ausgeschlossen ist. Dazu kommt, daß der Boden in Deutschland durchschnittlich zu kultiviert ist, da erfahrungsgemäß viele Arzneipflanzen gerade im unkultivierten Boden die wirksamen Stoffe bedeutend intensiver entwickeln. Hierüber haben insbesonder **Siedler** in Zehlendorf sowie **Heckel** in Marseille gearbeitet, beide hatten in Kulturboden schlechte Erfolge. Dem stehen allerdings die Berichte von **Kuráž** der betreffenden österreichischen Versuchsstation gegenüber, der bei der Insektenpulverblume eine bedeutende Veredlung durch Kultur erreichte (siehe hierüber die Arbeit im **Arch. für Chemie und Mikroskopie 1917 und 1918**) sowie jene **Siegfrieds** in Zofingen in der Schweiz, der den Alkaloidgehalt von Belladonna durch geeignete Düngung wesentlich vermehrte. Zweifellos verkümmert jedoch eine ganze Anzahl wichtiger Arzneipflanzen, wenn sie in Ackererde gebracht werden.

Die wichtigsten Arzneipflanzen werden übrigens in Deutschland schon gebaut, so bei Cölleda (Arnica, Baldrian, Flieder, Kamille, Wermut usw.), bei Erfurt (Mohn, Anis, Fenchel, Kümmel, Senf usw.), ferner existieren Pflanzungen von Koriander, Boretsch, Baldrian, Fenchel, Wermut, Dill, Angelica, Melisse, Seifenwurzel, Mentha usw., schließlich auch Anpflanzungen in der Schweinfurter und Nürnberger Gegend, im Schwarzwald, in der Provinz und im Königreich Sachsen, in Ostpreußen. Große Pfefferminz- und Rosenanpflanzungen haben Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig.

Nach Ansicht mehrerer Autoren rentieren sich aber manche dieser Anpflanzungen nicht so wie erwartet wurde, jedenfalls deshalb, weil der Anbau von bestimmten Arzneipflanzen nur dann lohnend sein kann, wenn der Großzüchtung genaueste, wissenschaftliche Versuche, bei denen sich Gärtner, Chemiker, Pharmazeut, Arzt und letzten Endes auch der Kaufmann die Hand reichen müssen, vorangegangen sind. Nur die genauesten Kenntnisse aller Lebensbedingungen einer Arzneipflanze, vor allem jener Umstände, die zu einer Verminderung bzw. Vermehrung ihrer heilkräftigen Bestandteile führen, die wissenschaftlichen Versuche, insbesondere Veredelungsversuche des

Chemikers, das Studium der einschlägigen Literatur, Vergleichsversuche mit wildwachsenden bzw. im Ausland kultivierten Pflanzen, Versuche des Pharmazeuten und Arztes, Rentabilitätsberechnungen des Kaufmannes sind die Vorbedingungen, die erfüllt sein müssen, ehe mit dem Anbau großer Flächen begonnen wird.

Über die durch Pilze verursachten Krankheiten der Heil- und Gewürzpflanzen und ihre Verhütung ohne Anwendung von Kupfervitriolkalkbrühe oder Schwefel bei Pflanzen, deren Blätter geerntet werden sollen, sondern lediglich durch die Aufzucht widerstandsfähiger Rassen und sonstige geeignete Kulturmaßnahmen siehe **O. v. Kirchner, Heil- u. Gewürzpfl. 3, 153.**

555. Arzneimittelumhüllung, Stuhlzäpfchen.

Zur Herstellung von Oblaten und Umhüllungsmitteln für Arzneistoffe bereitet man einen Teig aus Mehl, Wasser und löslicher Stärke, die dem Material genügende Weichheit, Dünnflüssigkeit und doch große Festigkeit und Elastizität verleiht. **(D. R. P. 154 991.)**

Zur Herstellung fast geschmackloser und reizlos wirkender Arzneimittel läßt man diese in verflüssigter Form durch natürliches Agar aufsaugen, trocknet und zerkleinert das Präparat. Das Agar bleibt im Darm unverändert, während die Arzneimittel völlig ausgenützt werden. **(D. R. P. 169 864.)**

Um den üblen Geschmack von in Hüllen eingeschlossenen Arzneistoffen auszuschalten setzt man dem Hüllmaterial Stoffe zu, die die Geschmacksnerven vorübergehend abstumpfen. **(D. R. P. 220 587.)**

Zur Herstellung geschmackloser Pulver aus unangenehm schmeckenden Arzneimitteln verschmilzt man diese mit Gelatine und erhält so schon wenig schmeckende Präparate, deren schwacher, unangenehmer Geschmack sich dadurch völlig beseitigen läßt, daß man sie in pulverisiertem Zustande mit Harz- oder Balsamlösung behandelt und hierauf trocknet. Für Chinin arbeitet man in der Weise, daß man 30 g Chininchlorhydrat, 10 g Gelatine und 5 g Wasser eintrocknet, granuliert, die gesiebte Masse mit einer Lösung von 20 g Tolubalsam und 2 g Mastix in 20 g Spiritus und 80 g Äther behandelt und trocknet. Die Tolubalsamschicht hält der Einwirkung des Speichels stand, und das geschmacklose Präparat wird dann erst im Magen von seiner Hülle befreit. **(D. R. P. 281 390.)**

Zur Herstellung von Suppositorien umgießt man (umgekehrt wie bei der Herstellung der Hohlsuppositorien) einen aus Glycerin und Gelatine oder aus ähnlichen Stoffen geformten Stift oder Kegel mit einer festen dicken Schicht von Kakaoöl oder einem ähnlichen, bei Körperwärme schmelzenden Fett. Diese Mantelsuppositorien ermöglichen die Zuführung zweier verschiedener Stoffe, des einen im Kern, des anderen im Ölmantel, sie sind nicht zerbrechlich und halten sich dauernd, ohne auszulaufen. **(D. R. P. 211 001.)**

Ein Kakaobutterersatz, dessen Schmelzpunkt dem menschlichen Organismus angepaßt ist, besteht nach **Pharm. Ztg. 61, 365** aus 1 Tl. Walrat, 2 Tl. Paraffin vom Schmelzpunkt 40—42° und 2 Tl. Cocosöl.

Zur Herstellung einer Umhüllungsmasse für Stuhlzäpfchen, Pessare, Sonden, Kapseln, Stifte u. dgl., die alle medizinischen Stoffe aufzunehmen vermag, der Hitze widersteht und auch paraffiniert werden kann, wählt man ungesäuertes Brot, dem man in Teigform Talkum, Gips oder andere inerte Pulver zusetzen kann. In der Schrift ist die besondere Art der Zurichtung der Umhüllungsmasse beschrieben. **(D. R. P. 322 168.)**

Als Arzneimittelträger zum Einführen von Desinfektionsmitteln in Wunden oder Körperhöhlen eignet sich nach **D. R. P. 328 512** eine eingetrocknete quellfähige Paste aus Pflanzenschleim und einen indifferenten Stoff wie Bolus, Kaolin, Talkum oder Kieselgur.

Zur Herstellung von Dünndarmpillen, deren Kern den Magen ungelöst passiert, überzieht man das betreffende Mittel mit einem Gemisch von Fetten unter Zusatz von Ölen oder Paraffin und bringt weiter evtl. auf diese Schicht noch Medikamente auf, die ihre spezifische Wirkung schon im Magen entfalten. **(D. R. P. 287 292.)**

556. Arzneimitteltablettierung.

Arends, G., Die Tablettenfabrikation und ihre maschinellen Hilfsmittel. Berlin 1921.

Nach **R. Rehm** sind die gebräuchlichsten Verfahren zur Herstellung leicht zerfallender Tabletten folgende: Pflanzliche Pulver trocknet man durch Einlegen in den Kalkkasten einige Tage und preßt Tabletten ohne weiteren Zusatz unter mittlerem Druck. Chemikalien werden entweder im Kalkkasten getrocknet und gepreßt oder man trocknet bei 25—30° und preßt sie, solange die Masse noch etwas warm ist. — Zur Herstellung granulierter Tabletten werden die Pulver gleichmäßig gemischt, unter Umrühren mit Spirit. dilat. oder Alkohol absolut oder Zuckerwasser befeuchtet, bis sie zusammenballen. Dann schlägt man durch Sieb 4 und trocknet die krümelige Masse im Kalktrockenschrank. — Zur Herstellung leicht zerfallender Tabletten aus indifferenten Körpern setzt man einer gut getrockneten Masse 10—20% Magnesiumsuperoxyd zu und preßt unter mäßigem Druck. Diese Tabletten zergehen im Wasser durch die Sauerstoffentwicklung nach 2—5 Sekunden. **(Pharm. Ztg. 59, 362.)**

Zur Herstellung leicht zerfallender gepreßter Tabletten aus Arzneipulvern, deren Teilchen fest aneinander haften, verwendet man als Bindemittel pulverisierte gehärtete Gelatine und

umkleidet die Tabletten, um sie im Magensaft unlöslich zu machen, in an sich bekannter Weise mit einer Hülle aus ebenfalls gehärteter Gelatine. **(D. R. P. 228 951.)** Nach der Zusatzpatent-Anmeldung ersetzt man das gehärtete Gelatinepulver durch ungehärtete pulverisierte Gelatine, Agar, isländisches Moos in trockenem Zustande oder ähnliche trockene Stoffe, die bei der Feuchtigkeitsaufnahme aufquellen und dadurch den gepreßten Arzneimittelkörper in kleinste Teilchen zersprengen. **(D. R. P. Anm. H. 49 887, Kl. 30 h.)**

Zur Herstellung leicht zerfallender Tabletten setzt man den wirksamen Stoffen, die unter dem Namen Amyloform bekannten Kondensationsprodukte aus Stärke und Formaldehyd zu, die völlig wasserfrei erhaltbar sind, feuchtigkeitsempfindliche Medikamente vor Zersetzung bewahren und schon in der Menge von 1% zugesetzt haltbare und doch leicht zerfallende Tabletten liefern. **(D. R. P. 250 159.)** — Vgl. **Bd. II [502].**

Als Bindemittel für Arzneitabletten dienen nach **E. P. 171 178** nicht klebende Stärkemehle von Art des Maismehles.

Leicht zerfallende Tabletten erhält man ferner, wenn man den zu tablettierenden Massen Oxycellulose oder die durch Kochen von Holzcellulose mit 50proz. Natronlauge erhaltene Acidcellulose oder mit 10proz. Natronlauge behandelte Glanzstoffseidenabfälle oder Hydrocellulose, überhaupt einen Celluloseabkömmling ohne Faserstruktur in der Menge von 25% zusetzt. **(D. R. P. 311 148.)**

Zur Herstellung von Tabletten, die Extraktivstoffe von Pflanzenteilen in den gleichen Mengenverhältnissen wie die benutzten Rohstoffe enthalten, laugt man die betreffende Pflanze unvollständig mit Wasser aus und erhält so die leichtlöslichen Bestandteile, die frei sind von Tannin und Bitterstoffen, engt dann diese Lösung in Vakuum bis zur Pastenform ein und nimmt evtl. mit Alkohol auf, den man dann wieder verdampft. Aus der gleichgroßen Menge frischer Pflanzen gewinnt man dann die isolierbaren ätherischen Öle durch Destillation und erhält so zwei Bestandteile, die, mit gepulvertem Zucker gemischt, wie üblich tablettiert werden. **(D. R. P. 273 557.)**

Desinfektion, Wasser (Abwasser), Vertilgung.

Desinfektion, Sterilisation, Konservierung.

(Staubbinde- und Entfärbungsmittel.)

Desinfektion.

557. Literatur und Allgemeines über Bakterienbekämpfung.

Neben den bedeutenden Werken über Hygiene, wie z. B. Weyls Handbuch der Hygiene, bearbeitet von L. Ascher, W. Bertelsmann u. A., in 8 Bänden herausgegeben von A. Gärtner, Leipzig 1914; Abel, F., Grundriß der Hygiene, Berlin 1919; Praussitz, W., Grundzüge der Hygiene, München 1919, fehlt es an einem groß angelegten Buche, das die Chemie der Desinfektionsmittel in ähnlicher Weise umfaßt. Erst kurz vor dem Kriege erschienen: Solbrig, O., Desinfektion, Sterilisation, Konservierung, Leipzig und Berlin 1914. — Ferner Greimer, K., Handbuch des praktischen Desinfektors. Dresden und Leipzig 1922.

Im übrigen ist man auf die zahlreichen speziellen Abhandlungen meist vorwiegend medizinischen Inhaltes angewiesen, z. B. Kochs Mitteilungen aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte, Berlin 1881; Behring, Die Bekämpfung der Infektionskrankheiten, Leipzig 1894; Alexander, Die Desinfektionspraxis, Berlin 1895; Chaplewsky, Desinfektion, 1904; Croner, F., Lehrbuch der Desinfektion für Ärzte, Chemiker usw., Leipzig 1913 u. a.

Über Desinfektion, Desinfektionsmittel und ihre Prüfung siehe die ausführliche Arbeit von **A. Reitz in Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 2193.**

In **Chem.-Ztg. 1922, 353** regt **P. M. Grempe** die Normalisierung der Desinfektionsmittel auf Grund der ihnen innewohnenden Desinfektionskraft an.

Einen wissenschaftlichen Artikel über Giftwirkung und Desinfektionsmittel bringt **H. Kühl in Chem.-Ztg. 37, 113.**

Über die Entwicklung der Desinfektionsmittel und -methoden siehe die Abhandlung von **O. Lentz, Desinfektion 1921, Heft I.**

Die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Desinfektionswirkung erörtert **W. Schrauth in D. Parfüm.-Ztg. 2, 185, 201 u. 215.**

Über unsere heutige Desinfektion und ihre Mittel siehe **R. Lüders, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1909, 32 u. 83.** Vgl. Neue Desinfektions- und Konservierungsmittel von **Wedemann, Desinfektion 1910, 226.**

In **Pharm. Journ. 1913, 628** berichtet **D. Sommerville** über antiseptische und desinfizierende Mittel.

In **Techn. Mitt. f. Mal. 28, 187** findet sich eine kurze Übersicht über Desinfektion und über die verschiedenen Desinfektionsmittel, ihre Wirkung usw.

Über die Verwendbarkeit der Desinfektionsmittel siehe die tabellarische Zusammenstellung von **Seel in D. Militärärztl. Zeitschr. 1909, 886.**

Über Desinfektion der Schlachtfelder und Gräber von 1870/71 in Frankreich siehe **C. Junghans, Dingl. Journ. 199, 1.**

Einen zusammenhängenden Artikel über Desinfektion und ihre Mittel, besonders die Formaldehyddesinfektionsverfahren mit und ohne Apparate, die Hände- und Bücherdesinfektion und die Anwendung der verschiedenen Carbolsäure-, Lysol-, Solveol-, Naphthol- und Kreolinpräparate veröffentlicht **R. Lüders in Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1910, 62 u. 83.**

Die Wirkung verschiedener neuer Desinfektionsmittel wie Tetosol, Kresilol, Caral, Parol Optiform, Kentansan beschreibt **F. Ditthorn in Zentralbl. f. Bakteriol. 1920, 486.**

In einer bedeutungsvollen Arbeit beschreibt **Th. Bokorny, Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 336 u. 364** die Einwirkung der verschiedenen anorganischen und organischen Stoffe auf Fäulnis-

erreger mit ihrem Wirkungswert, wodurch die Verwendbarkeit der verschiedenen Stoffe als Desinfektions- bzw. Sterilisationsmittel ihre Erläuterung findet.

Über die Desinfektion, Demalfektion, ihre Grundlagen und Mittel berichtet **Fr. Kirchdorfer** in **Seifens.-Ztg. 1922, 601 ff.** — Vgl. **[640]**.

Fäulnis ist eine durch Bakterien hervorgerufene Eiweißstoffzersetzung, eine Art Gärungsvorgang, bei dem Ammoniak, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Wasserstoff, flüchtige feste Säuren, Aminokörper und aromatische Stoffe entstehen. Nach **G. Hauser** wird die Fäulnis durch drei wandelbare Bakterienarten: Proteus vulgaris, mirabilis und Zenkeri bewirkt, von denen die beiden ersteren Gelatine verflüssigen. Bei Mangel an Sauerstoff stellen sie ihr Wachstum ein, sterben jedoch nicht ab; sie gedeihen am besten in eiweißhaltigen Nährböden. Die Fäulnis ist demnach ein Lebensvorgang und kann somit durch lebensfeindliche Stoffe, also durch Gifte, verhindert werden.

Desinfektion ist der Kampf gegen krankheiterregende Bakterien und Bakterienstoffwechselprodukte, ihr Gebiet umfaßt demnach Zweige der Physiologie und der Chemie gleichzeitig. Desinfizient ist biologisch der entwicklungshemmende und -vernichtende Gegensatz von Bakteriennährböden, chemisch gleichwertig mit Bakteriengift. Ob ein Desinfizient die Entwicklung der Mikroorganismen nur hemmt oder völlig aufhebt, ist abhängig von der Konzentration des bakterienfeindlichen Stoffes und von der Dauer seiner Einwirkung. Dazu kommt die Stärke des Gegners und seine Abwehreinrichtungen gegen das eindringende Gift: in dicker Schicht aufeinanderklebende Krankheitserreger, die evtl. chemisch durch Absonderung schützender Stoffe den Zutritt des Desinfizienten verhindern, werden weniger leiden wie sporadisch verstreute Einzelwesen. Ebenso spielen auch die Temperatur, die Gegenwart von Bakteriennährstoffen und die ganze Art des Arbeitens, die Kontrolle des Fortschreitens der Wirkung, die Art des den Krankheitsstoff tragenden Gegenstandes usw. eine bedeutende Rolle. Aus diesen Umständen erklärt sich die Schwierigkeit z. B. der Entkeimung von Kleidern, die unter dem Einflusse der chemischen oder physikalisch (Dampf) wirkenden Desinfektionsmittel nicht leiden dürfen und andererseits als geballte Masse dem Eindringen der Agentien erheblichen Widerstand entgegensetzen. Schließlich wird der Kampf des Menschen gegen die Krankheitserreger dadurch erheblich erschwert, daß diese unter dem Einflusse des Giftes Abwehrstoffe erzeugen, immun werden; überdies gibt es Erreger, die gegen gewisse Gifte unempfindlich sind und sich kräftig entwickeln, wenn gleichzeitig vorhandene Bakterien durch den Desinfizienten abgetötet wurden.

Es ist klar, daß, als einmal diese Verhältnisse bekannt geworden waren, alle chemischen Körperklassen auf die Fähigkeit ihrer einzelnen Vertreter, Krankheitserreger zu vernichten, geprüft wurden. Man kennt heute die spezifische Wirkung der Metallsalze, anorganischen Verbindungen, der Phenole, Naphthole und ihrer Abkömmlinge usw. und versucht auch mit Erfolg die Wirkung aklinischer Mittel, der Röntgen- und Radiumstrahlen ebenso von Hitze, Druck und anderer physikalisch wirkender Desinfizienzien in den Dienst der großen Aufgabe zu stellen; trotz des Erreichten bleibt jedoch noch manche Frage zu lösen übrig.

Soll ein Desinfektionsmittel allen Anforderungen genügen, so muß es bei leichter Handhabung und billiger Herstellungsmöglichkeit, ohne selbst gesundheitsschädliche Eigenschaften zu entfalten oder die mit den Krankheitserregern behafteten Stoffe zu schädigen oder zu zerstören, die Keime vollständig unschädlich machen.

Die desinfizierende Wirkung eines Stoffes hängt in hohem Maße auch von der Form, in der er zur Einwirkung gelangt und den physikalischen Bedingungen ab. Nach **D. R. P. 322 789** sind besonders hochviscose Lösungen geeignet, die Wirkung von Desinfektionsmitteln auch geringerer bactericider Kraft wesentlich zu erhöhen. Solche Lösungen erzeugt man am besten mit den Derivaten der Laminarsäure, besonders mit ihrem Natrium-Ammoniumsalz. 50 Tl. einer 10proz. Lösung dieses Salzes und 50 Tl. einer 2proz. wässerigen Formaldehydlösung liefern ein sehr wirksames, sofort gebrauchsfertiges Desinfektionsmittel. **(D. R. P. 322 789.)** — Vgl. **[571]**.

Neben den spezifischen Desinfektionsmitteln, die dazu dienen, einen ganz speziellen Krankheitserreger unschädlich zu machen, wie z. B. die Heil- und Immunsera (Impfstoffe, Salvarsan) gibt es eine Gruppe chemischer Substanzen, die für gewisse Bakterien von enormer Giftwirkung sind, während sie auf andere Bakterien keinen Einfluß ausüben. Diese Substanzen werden halbspezifische genannt. Ein Beispiel hierfür ist das Tribom-β-Naphthol, im Handel Providoform genannt, das sich vorzüglich als Desinfektionsmittel gegen alle Krankheiten eignet, die durch Eitererreger hervorgerufen werden. **(J. Ziegler, Umschau 19, 401.)**

Desinfektion ist häufig zugleich eine Desodorisation, während umgekehrt diese selten zugleich Keime vernichtet, sondern nur die Übertäubung der durch Zersetzungsvorgänge bedingten üblen Gerüche bewirkt. In modernen Krankenhäusern ist kein auffallender Carbolsäuregeruch mehr zu bemerken, da man desinfiziert und nicht desodoriert.

Als luftverbesserndes Mittel für Bedürfnisanstalten, das von fließendem Wasser allmählich zersetzt wird, eignet sich ein brikettiertes Gemenge von Gips, Formaldehyd, Chlorkalk, Eucalyptus-, Thymian- und Lavendelöl. **(A. P. 1 408 585.)**

Vom chemisch-technischen Standpunkt interessieren vor allem die Desinfektion von Räumen, die Unschädlichmachung von Keimen, die auf Wänden, Instrumenten usw. angesiedelt sind, die

Staubbekämpfung und Trinkwasserreinigung, soweit chemische Methoden zur Anwendung gelangen. Die Desinfektion der Hände mit chemischen Mitteln wurde mit aufgenommen, jene der Wunden im vorstehenden Abschnitt gestreift, im übrigen ist sie Sache der Medizin.

558. Metalle, Metallsalzlösungen.

Die Desinfektionswirkung der chemisch reinen Metalle Kupfer und Silber ist wesentlich geringer als jene der technisch reinen Metalle, doch äußern auch diese ihre Wirkung nur in Gegenwart von Lösungsmitteln, da die Verhütung des Keimwachstums ausschließlich den Metallsalzen zuzuschreiben ist. Die Reihenfolge der Wirkung geht von dem stärkst wirkenden Metall, Kupfer, über Antimon, Arsen, Zink, Magnesium und Blei über die weniger wirksamen Salze von Magnesium, Cadmium, Wismut, Mangan zum Nickel und weiter zu den unwirksamen Salzen der Metalle Gold, Quecksilber, Aluminium, Zinn, Eisen, Palladium und Platin, wobei zu betonen ist, daß diese Reihenfolge sich nur auf das Verhalten dieser Salze in Nährböden und auf die Verhinderung des Wachstumes der Keime in ihnen bezieht. **(Th. Messerschmidt, Apoth.-Ztg. 31, 579.)**

Nach **L. Bitter, Zeitschr. f. Hygiene 1911, 483,** fällt die bakterienfeindliche Kraft von Metallen in der Reihenfolge Kupfer, Messing, Edelmetalle, Blei, Eisen, Aluminium, Nickel, Zink bis zum Zinn. Das Absterben der Keime wird durch die Feuchtigkeit der Metalloberflächen natürlich befördert, doch ist es gleichgiltig, in welchem Zustande sich die Metalloberfläche befindet, ob sie rein oder geputzt oder oxydiert ist.

Nach **Th. Bokorny** übertrifft das Silber in Form seiner Salze an fäulniswidriger Kraft alle anderen bekannten Verbindungen, sogar das Sublimat, da schon ein Zusatz in der Menge von 0,0002% genügt, um die Fäulnis einer Eiweißlösung zu verhindern. **(Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1897, 527.)**

Nach **E. P. 180 973** eignet sich schwammiges, aus kolloidaler Lösung gefälltes Silber, das man zweckmäßig auf Filtertüchern ausbreitet, zur Sterilisation von Wasser oder zur Anfertigung steriler Bandagen.

Über absolute und relative Desinfektionskraft von Elementen und chemischen Verbindungen, namentlich in Hinblick auf biochemische Verhältnisse, siehe **H. Friedental, Biochem. Zeitschr. 94, 47.** Verfasser kommt auf Grund von Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß Fulmargin (Elektrosilber) ebenso wie das elektrisch zerstäubte Quecksilber, aber auch das Cadmium, unter den Metallen die höchste absolute Desinfektionskraft zeigen, die durch diejenige Flüssigkeitsmenge besten Nährbodens gemessen wird, die von 1 g der zu untersuchenden Substanz dauernd bei Körpertemperatur steril bleibt.

Zur Schädigung und Vernichtung von Keimen, Fermenten und Toxinen bedient man sich metallisierter großer Oberflächen, also z. B. feiner Pulver verschiedener Metalle, die, sich gegenseitig berührend, galvanische Ketten bilden. Man kann auch mit Metall überzogene indifferente Pulver wie Bolus oder Mischungen von Pulvern, die z. B. einerseits Kupfer- oder Silberoxyd, andererseits Silber- oder Kupfermetalle enthalten unter evtl. Zusatz von Mangandioxyd, das die Wirkung verstärkt, verwenden. **(D. R. P. 325 505 und 329 189.)**

Nach dem Verfahren des **D. R. P. 316 015** dienen nicht Metallpulver als Sterilisationsmittel, sondern man verwendet sonst indifferente Körper wie Tierkohle, Glasmehl usw. von großer Oberfläche, die man in der Nähe (jedoch bei Vermeidung der direkten Berührung) von in einer dünnen Hülle befindlichen keimtötenden Metallen oder Metallverbindungen aufbewahrt. Nach dem Zusatzpatent überträgt man die Wirksamkeit dieser aktivierten Glas- oder Sandkörner in der Weise auch auf wässerige Lösungen, daß man jene z. B. mit der halben Gewichtsmenge einer 4 proz. Kochsalzlösung 48 Stunden stehen läßt. Diese so erhaltene Kochsalzlösung ist auch nach hoher Verdünnung noch befähigt pathogene Keime in großer Zahl abzutöten, so daß sich diese Lösung nicht nur für chirurgische Zwecke, sondern auch z. B. zur Sterilisation von Trinkwasser eignet. **(D. R. P. 317 185.)** — Vgl. **[617].**

Bei Versuchen über die Einwirkung verschiedener Desinfektionsmittel in 1—5 proz. Lösung auf Metalle während 2—10 Tagen stellten **H. Will** und **O. Landtblom** fest: Kupfer wird außer von 5 proz. Flammonlösung von keiner Desinfektionsflüssigkeit angegriffen zum Unterschied von Eisen, Stahl, Zink und Aluminium, die von Flußsäure, Flammon und Montanin stark, von Formalin kaum beeinflußt werden. Letzteres wirkt nur in seinem Zersetzungsprodukt der Ameisensäure zerstörend auf die Metalle ein. **(Zeitschr. f. Brauw. 42, 81.)**

Über das Absterben von Bakterien auf den wichtigsten Metallen und Baumaterialien siehe **Zeitschr. f. Hygiene u. Desinfektionskrankh. Bd. 69, 483, 512.**

Zur Herstellung in Wasser löslicher, Metalle nicht angreifender Quecksilberverbindungen behandelt man Quecksilbersalze (Cyanid, Oxycyanid, p-Phenolsulfonat) mit Alkalicarbonaten oder nach dem Zusatzpatent mit Alkalilaugen, von denen geringere Mengen nötig sind, um bestimmten Mengen Quecksilbersalz die gleiche Löslichkeit zu geben und die die Eigenschaft der Präparate, Metalle nicht anzugreifen, ungestört lassen. **(D. R. P. 121 656 und 157 663.)**

Zur Erzeugung eines Quecksilbersalzpräparates, das im gewöhnlichen kalkhaltigen Wasser leicht löslich ist und Metalle nicht angreift, tablettiert man ein inniges Gemenge von 5 Tl. Quecksilbercyanid, 3 Tl. eines weinsauren Salzes und 1 Tl. Ätzalkali oder Soda. Eine Tablette

in 1 l Wasser gelöst genügt, um chirurgische Instrumente längere Zeit sicher zu sterilisieren. **(D. R. P. 257 315.)**

Zur Herstellung von Lösungen desinfizierender Quecksilberverbindungen, die Metalle nicht angreifen, vermischt man sie (z. B. Sublimatlösung 1 : 1000) mit 10 Tl. Wasserglas von 35° Bé und fügt dieser das Metall stark angreifenden Lösung 4 Tl. 20proz. Ammoniak zu, wodurch sie völlig indifferent gegen Metalle wird. Diese Lösungen sollen als Desinfektionsmittel, zur Holzkonservierung, als Getreidebeizen und als Zusatz zu Schiffsbodenfarben **[215]** Verwendung finden. **(D. R. P. 278 734.)**

Eine haltbare Desinfektionslösung von besonderer Wirksamkeit erhält man durch Zusatz von etwa 0,1 g reinem Saponin zu 1 l gewöhnlicher Sublimatlösung. Man erreicht so, da eben diese geringen Mengen von Saponin genügen — die Hand mit ihrem natürlichen Fettgehalt wird noch durch eine 0,025proz. Saponinlösung benetzt —, daß die Desinfektionsmittel besser ausgenützt werden und sich darum billiger stellen als ohne Zusatz des an und für sich indifferenten, neutralen, in wässerigen, alkalischen, sauren oder alkoholischen Lösungsmitteln verwendbaren Saponins. **(D. R. P. 268 628.)**

Das gegenüber dem Quecksilberchlorid wesentlich weniger giftige Mercurophen (Natriumoxymercuri-o-nitrophenoxyd) enthält etwa 53% Quecksilber und ist ein geruchloses, ziegelrotes, in Wasser leicht lösliches Pulver, das gegenüber dem Mercurichlorid die 50mal größere Wirksamkeit aufweist, Bakterien in Bouillon noch in einer Verdünnung von 1 : 10 Mill. vernichtet, gegen Typhusbacillen 10 000mal wirksamer ist als Phenol und 30mal die Giftwirkung des Quecksilberchlorides übertrifft. Völlige Händesterilisation wird mit Lösungen des Mercurophens in Verdünnungen von 1 : 10 000 bis 1 : 40 000 schon in 1 Minute bewirkt, während bei der Verwendung von Quecksilberchlorid in der Verdünnung 1 : 10 000 mehr als 15 Minuten nötig sind. **(J. F. Schamberg und Mitarb.,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1917, 397.)**

Zur Herstellung antiseptischer Seifen verrührt man eine beliebige Seifenmasse nach **D. R. P. 157 737** mit Zinksuperoxyd.

Auch das Chlorzink eignet sich seiner fäulnishemmenden Kraft wegen für Spezialzwecke als Desinfektionsmittel. Vgl. **Bd. II [45].**

Um Zinkchlorid in etwa 8proz. klarer Lösung frei von basischem Salz zu erhalten, mischt man 21,1 g Zinksulfat und 17,9 g Bariumchlorid mit 100 ccm Wasser und filtriert die Lösung vom Niederschlag. **(Südd. Apoth.-Ztg. 59, 246.)**

Auch Lanthan-, Didym-, Yttrium-, Erbium- und Ytterbiumsalze oder deren Mischungen eignen sich in Verdünnungen von 1 : 500 bis 1 : 10 000 als Desinfektions- und Konservierungsmittel. **(D. R. P. 94 739.)**

559. Halogene und ihre Verbindungen.

Zur Herstellung chlorabspaltender Präparate befeuchtet man Gelatinepulver mit etwa 20% Wasser, so daß es jedoch nicht verklebt, und setzt es bei höchstens 10° einer Atmosphäre von Chlorgas aus. Die zusammengezogene Gelatine, die bei diesem Prozeß schon einen großen Teil ihres Wassers verliert, wird dann im trockenen Chlorstrom getrocknet und stellt eine grüne Masse dar, die 5—7% Chlor enthält und deutlich nach Chlor riecht. **(D. R. P. 258 612.)**

Als Träger für Chlor kann auch Torf dienen, der das Halogen auf seiner großen Oberfläche okkludiert und allmählich wieder abgiebt. Eine Begutachtung des Chlortorfes hinsichtlich seiner Desinfektionswirkung von **H. Rautmann** und **E. Wiegert** findet sich in **Gesundheitsing. 40, 120.**

Zur Herstellung eines fäulnishemmenden, antiseptisch wirkenden Präparates behandelt man alkalisch gelöstes Casein bei Gegenwart von überschüssigem Alkali kalt oder warm mit Chlor oder Alkalihypochloriten bis zum Eintritt der sauren Reaktion und fällt die erhaltenen chlorierten Oxydationsprodukte aus der Reaktionsflüssigkeit mit Säuren aus. Die Produkte unterscheiden sich wesentlich von denen der **D. R. P. 104 103** und **118 606** (Chlor- und Bromeiweißstoffe für therapeutische Zwecke) und von den in **Zeitschr. f. physiol. Chem. 1901, 470** beschriebenen ähnlichen Präparaten. **(D. R. P. 202 791.)**

Zur Herstellung eines kräftig wirkenden festen Sterilisationsmittels von der Formel $KJCl_4O_2$ vermischt man ein Chlorat mit Chlor und Jod oder Stoffen, die mit Chlorgas und Säure Jod freigeben, in der Kälte, unter Druck, in einem geschlossenen Raum, im Dunkeln und bewirkt die Umsetzung dann gegebenenfalls durch Erhitzen. **(D. R. P. 320 795.)**

Das desinfizierende Waschmittel „Varekina" ist nach **Seifens.-Ztg. 1913, 150** eine wässerige Lösung von Eau de Javelle, das ist eine alkalische Lösung von unterchlorigsaurem Natron, die man aus Chlorkalk und Soda bereitet. — Vgl. **Bd. II [258].**

Antiformin ist eine Art Eau de Javelle und enthält neben 0,23% Natriumhydrat dieselbe Menge freies Chlor, das die bakterientötende und schleimlösende Eigenschaft ausübt, ohne Holz, Gummi oder Leder anzugreifen. **(Piorkowski, Pharm. Ztg. 1909, 557.)** — Für die Praxis ist eine 0,02proz. Hypochloritlösung, die dem Gehalt nach einer 3,6proz. Antiforminlösung entspricht, vollkommen ausreichend; die Grenze für die keimtötende und entwicklungshemmende Kraft liegt bei einem Gehalt von 0,055% wirksamem Chlor.

Die Vor- und Nachteile des Antiformins (der dicken Flüssigkeit, die etwa 9% Ätznatron und 5% Natriumhypochlorit mit 5% wirksamem Chlor enthält) erörtert **F. Eckart, Zeitschr. f. Brauwes. 1921, 170.**

Über „Antiformin“ als Desinfektionsmittel für Fäces siehe **Desinfektion 1910, 1.**

Untersuchungsergebnisse und Angaben über die Verwendung der Hypochloritlauge und des Antiformins veröffentlicht **O. E. Rasser** in **Chem.-Ztg. 1923, 37.**

Zur Stabilisierung einer durch Elektrolyse von Kochsalzlösung erhaltenen 0,5 proz. Hypochloritlösung **(Bd. II [259])** setzt man ihr pro Liter 0,5% Borax oder 0,2 g Ätznatron zu. Diese so stabilisierte **Dakin**sche Lösung soll ebenso wie **Javell**sche Lösung, wie sie für den praktischen Zweck der Trinkwasserdesinfektion vorrätig gehalten wird **[619]**, um beträchtliche Chlorverluste zu vermeiden, in höchstens 5 proz. Stärke in dunklen Flaschen aufbewahrt werden, in denen sie sich einige Monate lang hält. In wirksamem Zustande geben diese Desinfektionsflüssigkeiten mit der alkoholischen Lösung von Phenolphthalein, nicht aber mit dem trockenen Indicator, ein deutliches Rot. (Ref. in **Zentr.-Bl. 1920, IV, 576.)**

In **Pharmaceutical Journ. 1919, 535** bringt **E. J. Hart** in tabellarischer Anordnung Mengenangaben zur Erzeugung einer in der Konzentration der **Dakin**schen Lösung entsprechenden Hypochloritlauge.

Diese Lösungen mit einem Gehalt von 0,26% freier unterchloriger Säure eignen sich nach **Th. Rettie** vor allem zur Behandlung schwer infizierter Wunden, so z. B. das Eusol, die 25 proz. wässrige Lösung des Eupads, d. i. ein Gemisch gleicher Teile Bleichpulver und Borsäure. Nach anderen Angaben filtriert man zur Herstellung von Eusol eine während 8—12 Stunden stehengelassene Suspension von im Gehalt genau bestimmtem Chlorkalk in der halben anzuwendenden Wassermenge und setzt dann dem Filtrat die in der zweiten Hälfte des Wassers gelöste, zur Zersetzung des gelösten Calciumhypochlorits und zur Absättigung des gelösten Kalkhydrates theoretisch nötige Menge Borsäure hinzu. **(Zentr.-Bl, 1919, II 529 u. 1920, 474.)**

Zur Bereitung haltbarer Bleich- und Desinfizierlösungen schüttelt man 1 Tl. festes basisches Magnesiumhypochlorit und 3 Tl. Natriumcarbonat mit Wasser und erreicht so unter Zersetzung des Hypochlorites durch die primär entstandene Bicarbonatlösung, daß in etwa 4 Tagen 90% des vorhandenen aktiven Chlors, das nunmehr keine ätzende Wirkung mehr hat, in die mehrere Wochen beständig bleibende Lösung übergegangen ist. **(D. R. P. 336 837.)** Vgl. **Bd. II [256].**

Zur Herstellung eines festen, tablettierbaren Hypochloritpräparates, das sich für Desinfektionszwecke oder zur Reinigung von Acetylengas **(Bd. IV [156])** eignet, preßt man ein Gemenge von Chlorkalk und rkystallisiertem Natriumsulfat im trockenen Zustande in Formen. Es bildet sich so durch doppelte Umsetzung Natriumhypochlorit und hydratisiertes Calciumsulfat, ein äußerst luftbeständiges, dichtes, hochprozentiges Gemenge von hoher Wirksamkeit. **(D. R. P. 145 745.)**

Zur Herstellung von festem Alkalihypochlorit leitet man unter sorgfältigem Umrühren die feuchte Mischung von kohlensäurefreier Luft und Chlor in gepulvertes Natriumhydroxyd. **(D. R. P. 338 962.)**

Zur Gewinnung von beständigem, festem Calciumhypochlorit, daß mit Salzsäure 80 bis 90% wirksames Chlor entwickelt, dampft man filtrierte, aus Kalkmilch und Chlor erhaltene Chlorkalklösung bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum oder möglichst schnell bei hoher Temperatur, jedenfalls so, daß Zersetzung vermieden wird, ein, trennt das krystallisiert ausfallende Salz durch Filtrieren ab, wäscht es und trocknet es im Vakuum. **(D. R. P. 188 524.)** Ein derartiges, besonders für heiße Gegenden bestimmtes Calciumhypochlorit-Bleichpulver, das 30—40% Ätzkalk enthält, wodurch es durch Feuchtigkeit schwieriger angegriffen und mehrere Wochen gebrauchsfertig erhalten wird, ist unter dem Namen Hyporit im Handel. **(Zentr.-Bl. 1919, IV, 282.)** Nach P. Michaelis ist jedoch Hyporit ein beständiger weißer Chlorkalk, der neben sehr wenig reinem Kalk und wenig Calciumchlorid 80% wirksames Chlor enthält und in Wasser fast völlig klar löslich ist. **(Zentr.-Bl. 1919, II 530.)**

Um Calciumhypochlorit in haltbare Tablettenform überzuführen mischt man es mit ebenfalls völlig trockenem, feingemahlenem Tafelsalz in Mengenverhältnissen so, daß ein Zehntel des Gesamtgemisches des Gemenges aus wirksamen Chlor besteht. **(D. R. P. 338 117.)**

Die Anwendung der unterchlorigsauren Tonerde als Mittel zum Bleichen und Desinfizieren empfahl schon **Oriolo** in **Polyt. Zentr.-Bl. 1860, 799.**

Über die Verwendung von Tonerdesulfat als Desinfektionsmittel — seine Wirkungsweise ist ähnlich jener des Chloralums **(D. R. P. 70 232)** — siehe **A. Tedesco, Chem. Ind. 1879, 154.** Die Verwendung von Chloraluminium als fäulniswidriges Mittel wird schon in **D. Ind.-Ztg. 1870, 462** vorgeschlagen.

Ein Desinfektionsmittel ähnlicher Art besteht nach **H. A. Tilden, Ber. d. d. chem. Ges. 1872, 651,** aus einem evtl. mit etwas Jod versetztem Gemenge von Brom- und Chloraluminium. Über Jodtinktur s. **[546].**

Unter den Chlorderivaten des Methans, Äthans und Äthylens ist das Chloroform hinsichtlich der antiseptischen Wirkung allen anderen überlegen. Ihm am nächsten kommt als Konservierungsmittel für Fleisch, Blut u. dgl. das Trichloräthylen. **(Biochem. Zeitschr. 1920, 191).** Vgl. **Bd. IV [575], [586].**

Das in molekularer Form schwierig zu handhabende Brom kann dadurch in eine Desinfektionszwecken dienende Masse übergeführt werden, daß man das Halogen von der 5—6fachen Gewichtsmenge Kieselgur aufsaugen läßt. In **D. R. P. 21 644** ist ein Apparat beschrieben, der die Regulierung der Bromabgabe aus dieser Masse gestattet.

Über Desinfektion von Gebäuden oder Schiffen mittels Bromdampfes siehe die Angaben und die Beschreibung des zugehörigen Apparates in **D. R. P. 25 710** und **33 268.**

Zur Herstellung eines geruchlosen Desinfektionsmittels werden nach **Ö. P. Anm. 1567/07** lösliche Fluoride oder Silicofluoride mit Alkalihydroxyden und Boraten vermischt.

Mikrobentötende Mittel erhält man nach **Ö. P. Anm. 6708/07** aus Borfluoriden mit sauren Salzen mehrbasischer Säuren.

Für Desinfektionszwecke in der Gärungsindustrie, aber auch in der Landwirtschaft und Technik eignet sich ferner in hohem Maße das besonders in 50° warmer Lösung wirksame Pyricit von der Zusammensetzung $NaHSO_4 \cdot H_2O \cdot NaFBF_3 \cdot NaF$. Die wirksamen Bestandteile geben in wässeriger Lösung Flußsäure, Borsäure, Borfluorwasserstoffsäure und hochmolekulare, Bor und Fluor enthaltende komplexe Säuren. **(C. Rudolf, Zeitschr. f. Brauw. 1918, 90.)**

Über Montanin s. **[576]**. — Vgl. auch **[618 ff.]**, **Bd. II [257 ff]** u. **Bd. IV [435]**.

560. Andere anorganische Desinfektionsmittel, Schwefelverbindungen, Säuren.

Wasserstoffsuperoxyd ist in der Kälte und in neutraler Lösung wenig wirksam, wohl aber in sauerer Lösung und zusammen mit Alkali. In letzterem Falle zersetzt sich das Superoxyd jedoch so schnell, daß es für die Praxis als Desinfektionsmittel nicht in Frage kommt. Besonders wirksam ist das Wasserstoffsuperoxyd bei höherer Temperatur. Es vernichtet z. B. bei 37° schon in kurzer Zeit die widerstandsfähigsten Sporen, so daß es in der Chirurgie, für die Händedesinfektion, aber auch für Mundwässer als wertvolles Desinfektionsmittel um so mehr in Betracht kommt, als seine Anwendung keine fremden Bestandteile zuführt. **(Fr. Croner, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1142.)**

Nach **Zeitschr. f. Hyg. 1909, 62** kommt eine 0,1 proz. Wasserstoffsuperoxydlösung bei Gegenwart von 3% Essigsäure in der Wirkung ungefähr einer 2—3 proz. Lysollösung gleich. Die Gegenwart von Eiweißkörpern beeinflußt die Desinfektionskraft nur wenig.

Als Desinfektionsmittel für Wunden und Verbände eignet sich das Wasserstoffsuperoxyd allein kaum, da es sehr rasch zersetzt wird. Man setzt ihm daher Stoffe wie Carbolsäure, Salicylsäure, Naphthol, Thymol, Glycerin, Zinkchlorid, Formaldehyd oder Alkohol zu, die sich einerseits gegen das Wasserstoffsuperoxyd indifferent verhalten und andererseits nach dessen Zersetzung zurückbleiben und dann ihre Wirkung ausüben. **(D. R. P. 91 285.)**

Zur Herstellung eines desinfizierenden, blutstillenden, starken und beständigen Schaum gebenden Rasier- und Waschmittels preßt man Seifenpulver für sich allein oder mit Katalase (aus Leber oder anderen tierischen Organen gewonnen) oder mit einem anderen Katalysator in Form eines Hohlzylinders und fügt in diesen Hohlraum einen mit Pergamentpapier oder Stearinsäure isolierten Stift von passender Größe ein, der aus Perhydrit (aus Wasserstoffsuperoxyd-Carbamid nach **Tanatar**) besteht. Das auch zum Desinfizieren der Hände oder zu operierender Körperteile geeignete Präparat wird zur Verhütung seiner Zersetzung durch Luftfeuchtigkeit in luftdicht schließenden Glasröhren aufbewahrt. **(D. R. P. 297 666.)**

Zur Herstellung einer haltbaren, stark keimtötend wirkenden Ozon und Sauerstoff enthaltenden Wasserstoffsuperoxydlösung sättigt man eine mit 0,7—0,8% Kochsalz versetzte 3 proz. Lösung von chemisch reinem Wasserstoffsuperoxyd bei 0—2° mit Sauerstoff und versprüht sie zur Sättigung mit Ozon in einem mit Ozon unter Druck gefüllten Behälter. Die so erhaltene äußerst haltbare Stammlösung wird im Verhältnis 1 : 3 mit Wasser verdünnt und eignet sich dann z. B. dazu, um verdorbenes Fleisch wieder genußfähig zu machen. **(D. R. P. 297 335.)**

Auch das durch Einleiten von ozonisiertem Sauerstoff in Öl erhaltene Ozonöl soll sich durch hervorragende antiseptische Eigenschaften auszeichnen. **(D. R. P 56 392.)**

Zur Herstellung von ozonhaltigen Flüssigkeiten leitet man nach **Chem.-Ztg. Rep. 1909, 650** Ozon bei 20° durch gereinigten Paraldehyd. Die Lösung, die auf 100 Vol.-Tl. 320 Vol.-Tl. Ozon enthält, ist wochenlang ohne Ozonverlust haltbar, zur besseren Fixierung des Gases wird sie vorteilhaft mit Fetten oder ähnlichen Stoffen gemischt. — Vgl. **Bd. IV [101]**.

Kalter Alkohol absorbiert sein 300faches Volumen schwefligsauren Gases. Die Lösung kann mit Erfolg zu Desinfektionszwecken verwendet werden. **(Polyt. Notizbl. 1871, Nr. 18.)**

„Sulfozon", ein Desinfektionsmittel und Vernichtungsmittel kleiner Parasiten, wird aus Schwefelblumen hergestellt, die man in einem geschlossenen Raum auf Brettchen ausbreitet und dadurch mit Schwefligsäuregas sättigt, das man in demselben Raum Schwefelblumen verbrennt. **(Roberts, Polyt. Notizbl. 1873, Nr. 15.)**

Salzgemische, die beim Feuchtwerden Schwefeldioxyd entwickeln und sich daher zu Desinfektions- und Sterilisationsmitteln eignen, bestehen aus Sulfiten oder Bisulfiten der Alkalien oder alkalischen Erden mit Alkalibisulfaten und einem Feuchtigkeit anziehenden Mittel, wie Zink- oder Calciumchlorid. Diese Salzgemische geben die schweflige Säure nur sehr allmählich ab. **(D. R. P. 30 844.)**

Über die Eignung der Sauerstoffverbindungen des Schwefels als Desinfektionsmittel siehe **E. P. 141 661** und **161 439.**

Nach **D. R. P. 88 053** sollen sich aromatische Sulfinsäuren des Benzols, Toluols, Xylols oder Naphthalins als Konservierungs- und Desinfektionsmittel eignen.

Nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1911, 798** wird Bornträgers Desinfektionsmittel aus zwei Pulvern hergestellt. Das eine besteht aus 1 Tl. Gips und 1 Tl. Natriumnitrit, das andere

aus 1 Tl. Gips und 2 Tl. Natriumbisulfat. Die Mischungen werden für sich geschmolzen, gepulvert, vor dem Gebrauch vermengt und mit Wasser befeuchtet; sie müssen trocken aufbewahrt werden, da sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit salpetrige Säure entwickelt, die die desinfizierende Wirkung ausübt.

Eine eigentümliche Desinfektionspaste oder -seife, die man, zum Gebrauch in kleine Stückchen geschabt, als Waschpulver verwendet, besteht nach **Hager, Dingl. Journ. 202, 309** aus einem verkochten Gemenge von 10 Tl. weißem Ton, 100 Tl. Wasser und 2,5 Tl. Salpetersäure; nach einigen Tagen entfernt man die Flüssigkeit, versetzt den Rückstand mit 5 Tl. gepulvertem Kaliumpermanganat und trocknet die Masse schließlich an einem warmen Orte.

Sehr beachtenswerte Hinweise auf die desinfizierenden und antiseptischen Eigenschaften des Kaliumbichromats gibt **Laujorrois, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1877, 858.** Bier wird z. B. durch Zusatz von $^1/_{1000}$ Tl. Bichromat nicht sauer. Fleisch, das man 3 Monate in einer wässerigen Lösung von Kaliumbichromat liegen ließ, wurde allerdings gegerbt und sah äußerlich aus wie Guttapercha.

Das Desinfektionsmittel „Sinodor" besteht nach **D. R. P. 18 090** aus basisch essigsaurer Magnesia.

Nach **D. R. P. 9790** und **10 488** eignet sich in ähnlicher Weise wie die essigsaure Tonerde zu Desinfektionszwecken die Doppelverbindung der Tonerde mit Essigsäure und Wein-, Milch- oder Citronensäure.

In **D. R. P. 20 913** wird als Desinfektionsmittel das durch Auflösen von Tonerdehydrat in einem Gemisch von Ameisen- und Essigsäure gewonnene Gemenge von essigsaurer und ameisensaurer Tonerde empfohlen.

Als Desinfektionsmittel eignet sich eine Mischung von Kainit oder anderen hygroskopischen Salzen mit Permanganat und Natriumformiat. Setzt man überdies Kalk und Phosphorsäure zu, so erhält man ein Düngemittel. **(D. R. P. 311 122.)** — Vgl. **(Bd. IV [237]** u. **[223]).**

Borsäure und ihre Salze, die zur Konservierung der Nahrungsmittel hervorragende Dienste leisten **(Bd. IV [573])**, sind zur direkten Verwendung als Desinfektionsmittel wegen ihrer sehr geringen baktericiden Wirkung völlig wertlos. Nach **A. P. 1 086 193** setzt sich ein antiseptisches Mittel zusammen aus einem Gemenge von Kalkmilch, Soda, Borsäure und Aluminiumsulfat.

Zur Erhöhung der Wirksamkeit üblicher Desinfektionsmittel, wie Natriumfluorid, Sublimat und Formaldehyd setzt man diesen Mitteln Derivate, z. B. das Natriumammoniumsalz der Laminarsäure in einer Menge zu, deren Sterilisierung durch das vorhandene Desinfektionsmittel bewirkt wird, wobei dieses in geringem Überschuß bleibt. **(D. R. P. 322 739.)**

561. Ketone, Alkohole, Naphthalin und seine Abkömmlinge.

Eine desinfizierende Seife von hoher Wirksamkeit entsteht nach **D. R. P. 246 123** aus 270 g halbfester Kolophoniumkaliseife und 130 g fester Cocosölseife durch Zusatz von 600 g Fenchon. Die Emulsionen dieser flüssigen Seife mit Wasser sind im allgemeinen gut haltbar. Oder man verarbeitet 2 Tl. medizinische Kaliseife und 1 Tl. Fenchon und erhält ein Produkt, das sich in der 1,5fachen Wassermenge klar löst und 1 : 150 mit Wasser verdünnt Colibakterien schneller abtötet als eine 1proz. wässerige Carbolsäurelösung. Außer als Desinfektionsmittel dient die flüssige Seifenlösung als Reinigungsmittel für Flecken in Kleidern, ferner als Entfernungsmittel für eingetrocknete Ölfarbe und Lacke und als Bäderzusatz für Rheumatismuskranke und zur Behandlung von Hautausschlägen. — S. die betreffenden Kapitel.

Das Desinfektionsmittel „Ozonaton" besteht nach **Viertelj.-Schr. f. prakt. Pharm. 1911, Nr. 4** aus je 1 g Benzoeharz, Tolubalsam, Bergamotte- und Zimtöl, 25 g Eucalyptusöl und 250 g Terpentinöl.

Zur Ausnützung der baktericiden Wirkung des Terpineols (in Konzentrationen von 1 : 10, 1 : 100 und 1 : 500) führt man den Kohlenwasserstoff am besten dadurch in wasserlösliche Form über, daß man ihn einer gewöhnlichen Grundseife beimengt. **(D. R. P. 207 576.)**

Nach **D. R. P. 254 129** erhält man Seifen von stark desinfizierender Wirkung, wenn man ihnen Terpentinöl oder ähnliche pinenhaltige Rohöle einverleibt, die vorher der Einwirkung von Säuren (Essig- oder Borsäure) ausgesetzt wurden. Diese Säureprodukte der Öle (Ester) werden zweckmäßig durch eine dem Säuregehalt genau entsprechende Alkalimenge verseift, wenn man es nicht vorzieht, die Säureprodukte mit den Ausgangsmaterialien der Seifenfabrikation gleichzeitig zu verarbeiten, wobei Seifenbildung und Verseifung der Ester in einem Arbeitsvorgang vor sich gehen. Die Seifen können weitere Zusätze von Schwefel, Formaldehyd usw. erhalten. — Vgl. **[466].**

Über wässerigen Alkohol als desinfizierendes Agens allein oder mit anderen Desinfektionsmitteln siehe **A. Beyer, Zeitschr. f. Hyg. 1911, 225.** Allen anderen Desinfektionsmitteln überlegen ist nach dem Verfasser der Jodalkohol, ebenso ist Chlormetakresol geeignet, auch in geringer Menge die Alkoholwirkung zu unterstützen, allerdings auch nicht annähernd in dem Maße wie das Jod. Besonders hervorhebenswert ist die Tatsache, daß Alkohol in 70proz. Konzentration 30mal stärker desinfizierend wirkt als in 60proz. und mehr als 40mal stärker als in 80proz. Konzentration. Absoluter Alkohol scheint bei Ausschluß jeder Feuchtigkeit direkt konservierend auf Bakterien zu wirken. Eau de Cologne wirkt stärker als Alkohol von entsprechender Konzentration, diese Wirkung scheint mit dem Altern des kölnischen Wassers zuzunehmen.

Nach **E. Frey, D. med. Wochenschr. 1912, 1633,** beruht die stark baktericide Wirkung des 70proz. Alkohols darauf, daß er in dieser Konzentration das Maximum seiner koagulierenden Wirksamkeit gegenüber dem trockenen Eiweiß entfaltet.

Nach **Wiener med. Wochenschr. 1910, 1563** wird die Wirkung des absoluten Alkohols bei der Alkoholhändedesinfektion durch Verbindung mit einer Seife verstärkt. Eine solche feste Alkoholpaste, die durch Vermischen von 86 Tl. absolutem Alkohol mit 14 Tl. Kernseife hergestellt wird, gelangt als „Chiralkol, fettsaure Alkoholpaste", in den Handel. **[577].** 20 g dieser Seife sind innerhalb 5 Minuten in die Hände verrieben von gleicher Desinfektionskraft wie 150 ccm absoluten Alkohols. Vgl. **G. Wolff, Chem. Ind. 1911, 553.**

Zur Desinfektion und zur Bekämpfung von schädlichen Pilzen und Insekten benützt man die stark antiseptische Wirkung der in Wasser unlöslichen und darum mit Seife oder Seifenlösungen emulgierten Heptyl- und Oktylalkohole, besonders jener, die die Hydroxylgruppe am ersten oder zweiten Kohlenstoffatom tragen. **(D. R. P. 237 408.)**

Zur Desinfektion und zur Bekämpfung von Schädlingen emulgiert man 30 Tl. Ricinusöl- oder Harzseife mit 30 Tl. Benzylalkohol (oder Fenchylalkohol), oder mit der entsprechenden Menge der Halogenabkömmlinge dieser Alkohole, 35 Tl. Wasser und 5 Tl. 95 proz. Sprit. Man erhält klare Seifenlösungen, die nicht den durchdringenden Geruch z. B. der Lysolpräparate besitzen. Das erhaltene flüssige Produkt tötet in 1proz. Lösung innerhalb 10 Minuten Colibacillen, in 3proz. Lösung innerhalb 5 Minuten Streptokokken. In ähnlicher Weise kann ein Gemenge von 30 Tl. 40proz. Sesamölseife, 15 Tl. Fenchylalkohol und 55 Tl. Wasser verwendet werden. **(D. R. P. 297 667.)**

Fürbringer, Berl. klin. Wochenschr. 1882, Nr. 10, hielt das Naphthalin noch für das billigste und beste nichthygroskopische Streumittel für Aborte und Krankenräume an Stelle der Carbolpräparate, während es in Wirklichkeit nur desodoriert.

Zur Herstellung eines wasserlöslichen angenehm riechenden Desinfektionsmittels chloriert man Naphthalin bis zur Gewichtszunahme von 40—50%, befreit das flüssige Produkt mittels Lauge von Salzsäure und löst 124 Tl. des Chlornaphthalins in einer Lösung, die man erhält, wenn man 100 Tl. des bis zur Gewichtszunahme von 50% chlorierten Produktes aus Leinölsäure mit 223 Tl. 30proz. Kalilauge bis zur Wasserlöslichkeit erwärmt. **(D. R. P. 163 663.)**

Nach **D. R. P. 232 948** werden als Desinfektionsmittel zweckmäßig halogenierte Naphthole mit höchstens 4 Halogenatomen verwendet. Man löst sie in Alkohol, Ölen, Fetten oder Seifen oder verwendet sie als Emulsion.

Zur Herstellung von Desinfektionsflüssigkeiten löst man nach **D. R. P. 164 793** 1- oder 2-Naphthol unter Sodazusatz in Wasser auf. In diesen Lösungen ist das Naphthol nur mechanisch gelöst, so daß sie stärker desinfizierend wirken als Naphthol und Ätzalkali. Die Desinfektionsmittel sind überdies ungiftig und fast geruchlos; sie entfalten ihre größte Wirkung, wenn man gleiche Teile ihrer Komponenten vermischt. α-Naphthol wirkt übrigens bedeutend stärker wie β-Naphthol und ist weniger giftig wie dieses.

Die Herstellung der als Desinfektionsmittel verwendbaren tetrahydrierten Naphthole und Naphthalinsulfosäuren aus Tetrahydronaphthalin ist in **D. R. P. 299 603** beschrieben. — Vgl. **[86], [129].**

562. Halogenkohlenwasserstoffe, Basen, Teerprodukte.

Nach **D. R. P. 263 332** benützt man als wirksames Desinfektionsmittel, dessen Kraft jene der gesättigten Halogenkohlenwasserstoffe bei weitem übertrifft, eine Lösung von Dichloräthylen in Wasser, Alkohol, Aceton oder anderen Lösungsmitteln. Es löst sich in einer Menge von 0,7 g in 100 g Wasser von 25°, die höher halogenisierten Derivate besitzen eine Löslichkeit von 0,1—0,3%. Nach **Zusatz D. R. P. 271 782** erhält man ein in Wasser zu einer opalisierenden Flüssigkeit lösliches Desinfektionsmittel durch Vermischen von 5 kg 80proz. ricinolsaurem Kali mit 5 kg Dichloräthylen bzw. durch Lösen des letzteren mit Seifen unter Zusatz von Salzen, Aceton, Alkohol oder dgl. und erhält so wasserlösliche Desinfektionsmittel von hoher Wirksamkeit. Man emulgiert z. B. 2,5 kg Dichloräthylen mit 7,5 kg einer 20proz. Kaliumricinol-Seifenlösung oder dieselbe Menge einer festen Kaliseife mit Tetrachloräthylen, fügt 75 g Ammoniumcarbonat in konzentriert wässeriger Lösung zu und erhält so Präparate, die sich mit Wasser in jedem Verhältnis klar mischen lassen und besonders zur Händedesinfektion geeignet sind.

Das Mianin (p-Toluolsulfochloramidnatrium) enthält 25,2% wirksames Chlor, ist geruchlos ungiftig und eignet sich deshalb nach **Pharm. Zentralh. 1921, 479** zur Händedesinfektion, Wasserentkeimung und sogar für innerlichen Gebrauch.

Zur Herstellung von Desinfektions- und Konservierungsmitteln löst man nach **D. R. P. 116 358** Pyridin in flüssigen, schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen oder in pflanzlichen Ölen nach **D. R. P. 116 360** unter gleichzeitiger Beimischung einer Seifenlösung, die das Pyridin vor Verdunstung schützt.

Über die desinfizierende Wirkung des Chinolins siehe **J. Donath, Ber. d. d. chem. Ges. 1881, 178 u. 1769.**

Kresochin, ein Desinfektionsmittel, das sich als Desinficiens für Instrumente eignen soll, besteht nach **Pharm. Zentrh. 1896, 248** aus einer losen Verbindung von etwa 33% Chinolin und 17% Trikresol. Vgl. **D. R. P. 88 520.**

Ein anderes Konservierungs- und Desinfektionsmittel erhält man ferner aus 2 Mol. o-Oxychinolin, 1 Mol. Schwefelsäure und 1 Mol. Phenol. **(D. R. P. 73 117.)**

Zur Gewinnung von neutral reagierenden ölartigen Produkten bringt man die bei der Reinigung von Rohbenzol und rohem Teeröl durch Behandlung mit Alkali einerseits und mit Schwefelsäure andererseits erhaltenen gesättigten Extraktionslaugen im stöchiometrischen Verhältnis zur Umsetzung, wobei man die rohen Extraktionslaugen vorher oder die erhaltenen öligen Mischungen nachträglich durch Klarkochen, Filtrieren usw. reinigen kann. Die bei Verwendung wässeriger Flüssigkeiten gewonnene, aus Pyridin und Phenol bestehende Ölschicht wird dann abgehoben, während man das Filtrat eindampft und das abgeschiedene Glaubersalz calciniert. **(D. R. P. 316 998.)**

Das Desinfektionsmittel Yatren ist nach den Feststellungen von **O. Anselmino, Apoth.-Ztg. 28, 10,** ein beachtenswertes Präparat, das 8-Oxy-7-jodchinolin-5-sulfosäure enthält.

Nach **D. R. P. 238 389** löst man zur Herstellung eines Desinfektionsmittels 10 kg Methylviolettbase, 10 kg Borsäure und 5 kg Phenol in 80 kg Wasser. Die Lösung läßt sich in jedem Verhältnis mit Wasser mischen und kann mit verschiedenen Zusätzen versehen werden. Sie eignet sich nicht nur für medizinische Zwecke, sondern auch zur Großdesinfektion von Tieren, Pflanzen und Gegenständen aller Art.

Zur Sterilisation von Gegenständen und zur Abtötung von Bakterien behandelt man den Gegenstand bei Luftgegenwart mit der Leukoverbindung eines eisen- und arsenfreien Teerfarbstoffes unter evtl. Zusatz von Borsäure. **(D. R. P. 349 283.)**

Auch das Hydroxylamin, eines der stärksten bekannten basischen Pflanzengifte, wäre wohl für Desinfektions- oder Vertilgungszwecke verwendbar.

Über das Desinfektionsmittel „Pinosol“, das sämtliche wirksamen Bestandteile des Teeres in besonderer Zubereitung enthält, seine Eigenschaften und seine Verwendbarkeit für Seifen und Salben wird in **Pharm. Post 1912, 985** berichtet.

Die früher vielverwendete Desinfektionsmasse von **C. Süvern** bestand nach **D. Ind.-Ztg. 1868, 166** aus 100 Tl. gelöschtem Kalk, 15 Tl. Steinkohlenteer und 15 Tl. Chlormagnesium.

Über das englische Desinfektionsmittel „Izal“, ein Nebenprodukt der Leuchtgasfabrikation, siehe **Desinfektion 1911, 565.**

Nach **Pharm. Ztg.** erhält man Luftreinigungsmittel durch Mischen wechselnder Mengen von Steinkohlenteer mit Quillajatinktur oder von Holzteer mit Harzseife. **(Seifens.-Ztg. 1911, 474.)**

Zur Herstellung eines Desinfektionsmittels aus Sulfitcelluloseabfallauge wird diese nach **A. P. 877 414** neutralisiert, im Vakuum bis zum spez. Gewicht 1,3 eingedampft und mit dem halben Gewicht Kohlenteerkreosot vom spez. Gewicht 1,1 kräftig verrührt. Die klare, nichtemulgierte Mischung wird zum Gebrauch mit Wasser stark verdünnt.

Über Naphthensäuren als antiseptische Mittel siehe **D. R. P. 179 564.**

Über die antiseptischen Bestandteile des Kreosots siehe die Notiz von **Charitschkoff** in **Chem.-Ztg. 1913, 1464.**

Das unter dem Namen Phosote als Desinfektionsmittel dienende Kreosotpräparat erhält man durch kaltes Vermischen einer Lösung von 37 Tl. Kreosot und 12 Tl. Ätznatron in 135 Tl. Wasser mit 153 Tl. Phosphoroxychlorid. Das Desinfektionsöl wird mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen und schließlich getrocknet. **(E. P. 25 945/1897.)**

Nach **D. R. P. 237 028** erhält man ein kosmetisches Präparat aus Holzteer, wenn man diesen in schmelzende, krystallwasserhaltige Alkalisalze, deren Schmelzpunkt wie z. B. jener der Krystallsoda etwa bei 100° liegt, einträgt. Das von den braunfärbenden Bestandteilen des Teers befreite Produkt wird, um es vollständig zu reinigen, mit Permanganat oder Wasserstoffsuperoxyd oxydiert; es hat alle kosmetisch wertvollen Eigenschaften des Holzteers behalten.

Nach **D. R. P. 237 340** werden therapeutisch wichtige, wasserlösliche Teeradsorptionsverbindungen, die Eiweiß einschließen, erhalten, wenn man beispielsweise in eine Lösung von 10 kg Albumin in 200 kg Wasser und 5—10 kg 20proz. Natronlauge, 10 kg Fichtenteer einträgt. Nach erfolgter Lösung wird stark verdünnt, mit Essigsäure gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, in Natronlauge gelöst, die Lösung evtl. dialysiert und eingedampft. Diese Desinfektionsmittel unterscheiden sich von den ähnlichen Kresalbinen durch ihre Wasserlöslichkeit und ihren Gehalt an Teer als solchen, nicht als Teeröl.

563. Phenole, neutrale Lösungen. Phenol-Quecksilberdoppelsalze.

Das Phenol ist in der älteren Literatur häufig als Steinkohlenteerkreosot bezeichnet, Braunkohlenteerkreosot ist das diesem Teer mit Ätzlauge entziehbare Phenolgemisch, Holzteerkreosot der Hauptsache nach ein Gemenge von Guajacol und Kreosol (Brenz- und Homobrenzcatechinmethyläther). Nur das Steinkohlenteerkreosot gelatiniert mit Kollodium, nicht aber das Buchenholzteerkreosot; es unterscheiden sich demnach beide Kreosotarten auch in ihrem physikalischen

Verhalten, eine Tatsache, die bei der Herstellung von Desinfektions- und Heilmitteln wichtig ist. **(Pharm. Zentrh. 1867, Nr. 18.)**

Ursprünglich kam die Carbolsäure in Form von mit der Phenollösung imprägnierten Saugpappen (Desinfektionstabletten) in den Handel. **(Dingl. Journ. 202, 309.)**

Der Wert der Phenolabkömmlinge als Desinfektionsmittel beruht vor allem auf dem geringen Einfluß, dem sie durch reduzierende und oxydierende Kräfte seitens Lebewesen ausgesetzt sind, sie büßen jedoch in Gegenwart von viel Eiweiß an Desinfektionskraft ein.

Zur Geschichte der Anwendung reinwässeriger Kresollösung veröffentlicht **H. Noerdlinger** einen Beitrag in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 166.**

Über Kresole, Kresolseifenlösungen und ihren Desinfektionswert siehe **Rapp, Desinfektion 1909, 617 u. 643.**

Von den Kresolen ist die Metaverbindung, und zwar in 5proz. Lösung, das stärkste Desinfektionsmittel und kräftiger als eine Lösung von Quecksilberoxycyanid in einer Verdünnung 1 : 1000. In der Wirkung folgt ihr dann das p-Kresol. **(A. J. Steenhauer, Apoth.-Ztg. 31, 299.)**

Nach **Rapp** steht das o-Kresol dem p-Kresol an baktericider Wirkung mindestens gleich und dem m-Kresol nur wenig nach, so daß es wie seine Isomeren zu Desinfektionszwecken dienen kann, um so mehr als es geringere Giftigkeit haben soll als die m-Verbindung. **(Apoth.-Ztg. 1907, 643.)**

Die stärkste Wirkung gegenüber Bakterien zeigen wässerige Rohkresollösungen einer Konzentration von 1—1,25%. Bei höherer Temperatur kann der Gehalt an Kresol naturgemäß herabgesetzt werden, so daß man bei 50° schon mit 0,3proz. Lösungen dieselben Wirkungen erzielt. **(E. Haller, Gesundheitsamt 1920, 253.)**

Nach **Hiller, Desinfektion 1911, 4,** werden Kresole wasserlöslich gemacht, wenn man sie in 4—6 Tl. Brennspiritus löst. Die Lösung ist in jedem Verhältnis mit Wasser, klar oder höchstens schwach opalisierend, mischbar und unbegrenzt haltbar.

Nach **H. Hammer** besitzen neutrale wässerige Kresollösungen gegenüber den Kresolseifen von Art des Lysols den Vorteil, daß sie mit konzentrierten wässerigen Lösungen von salicylsaurem Natron Mischungen geben, die, ohne einen der Stoffe abzusetzen, mit Wasser beliebig verdünnbar sind und sich durch hohe Desinfektionskraft auszeichnen. Ein geeignetes Gemenge, das zur Lösung führt, setzt sich z. B. zusammen aus 12 Tl. Natriumsalicylat, 10 Tl. Wasser und 5 Tl. Kresol. **(Arch. f. Hyg. 12, 359.)**

Zum Löslichmachen von Phenolen oder Kohlenwasserstoffen bedient man sich der sulfonierten Mineralöle oder Harzöle, die man nach **D. R. P. 76 132** (vgl. auch **56 401** und **65 850**), herstellt und mit dem löslich zu machenden Körper unter Wasserzusatz oder unter gelinder Erwärmung verreibt. Nach dem Mischen entfernt man das Lösungsmittel durch Destillation. **(D. R. P. 80 260.)**

Über die Herstellung von festen wasserlösliche Phenole enthaltenden Gemischen aus komplexen, schwerlöslichen Phenol-Alkalisalzdoppelverbindungen und organischen Säuresalzen, deren wässerige Lösungen Phenole lösen, siehe **D. R. P. 331 583.**

Dauernd haltbare, klare Kresolbereitungen mit einem Kresolgehalt bis zu 90% erhält man mit Verwendung eines Emulgierungsmittels und soviel einer wässerigen Lösung des Salzes einer aromatischen Oxycarbonsäure, als zur Erzeugung einer klaren Mischung der Bestandteile erforderlich ist. **(D. R. P. 315 016.)**

Über die Wirkung des Cellokresols, das neben 20% Kresolen große Mengen hochmolekulare Kohlenwasserstoffe enthält, namentlich zur gründlichen Desinfektion von Ställen, und über die weitere Verwendung des Präparates zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten und zur Beseitigung von tierischen Schädlingen siehe die Angaben von **Brauer-Tuchorze in Chem.-Ztg. 1921, 97.**

Zur Desodorierung des für Desinfektionszwecke bestimmten rohen Trikresols behandelt man sein Natriumsalz mit Wasserdampf, entfernt dadurch das riechende Pyridin und bewirkt die krystallinische Abscheidung des so filtrierbar werdenden Naphthalins. Das Natriumsalz wird dann durch Schwefelsäure zerlegt und durch Rektifikation gereinigt. **(H. C. Hamilton, Zentr.-Bl. 1920, II, 787.)**

Über die Herstellung der die Carbolsäure und sogar die Kresole an Giftwirkung wesentlich übertreffenden Xylenole, die als Zusatz zu antiseptischen Seifen, Tierwaschmitteln, zur Unkrautvertilgung, auch zur Herstellung von Kunstharzen dienen können, siehe das Referat in **Zentr.-Bl. 1920, IV, 681.**

Nach **A. P. 1 001 964** wird ein Desinfektionsmittel hergestellt durch Destillation eines Gemenges von Kresol, das höchstens 10% Phenol enthält, mit einer konzentrierten, wässerigen Lösung von Kupferacetat, worauf man das Destillat mit Aluminiumsulfat behandelt und die entstandene Säure neutralisiert.

Die Beschreibung der Herstellung von Quecksilberdoppelsalzen der Phenole findet sich in **D. R. P. 48 539.**

564. Phenole in sauren Lösungen (mit sauren Zusätzen). Pikrinsäure.

Die Desinfektionswirkung des Phenols und der drei Kresole wird durch Zusatz von Oxal-, Schwefel-, Essig-, Wein-, Citronen- und (kaum wirksamer) Borsäure in derselben Reihenanordnung verstärkt. Unter den reinen Säuren (ohne Phenole) äußert die Schwefelsäure eine der Oxalsäure

überlegene Desinfektionswirkung, während Wein-, Citronen- und Essigsäure etwa gleich wirksam waren. Die Phenole selbst schließlich äußern ihre stärkste Desinfektionskraft im m- und p-Kresol, o-Kresol und Phenol treten in ihrer Wirkung gegen Staphylokokken zurück. Auf Grund dieser von **E. Haller** festgestellten Tatsachen ist das Präparat Phenostal (eine Verbindung von Oxalsäure mit 2 Mol. Krystallphenol, das sich beim Stehen an der Luft allmählich verflüchtigt) eine günstige Desinfektionskombination. **(Gesundheitsamt 1910, 500.)**

Die Herstellung von Desinfektionsmitteln, die Kresol oder Xylenol in wässeriger Lösung enthalten und weiter mit höher siedenden Phenolen des Teeres oder Verbindungen des Naphthalins besonders seinen Sulfosäuren, gemischt werden, ist in **D. R. P. 57 842** beschrieben.

Zur Herstellung von Desinfektionsmitteln verwendet man Oxalsäure, deren Krystallwasser man durch Phenole oder ihre Derivate ersetzt. Man besprengt z. B. erhitzte Oxalsäure mit 25% ihres Gewichtes Rohkresol und tablettiert nach einigen Tagen die völlig trocken gewordene Masse. Ähnliche Präparate erhält man mit Formaldehyd an Stelle der Phenole. **(D. R. P. 189 460.)**

Nach dem Zusatzpatent verwendet man den hochschmelzenden, nicht hygroskopischen Phenol-o-oxalsäureester, der beim Lösen in Wasser in die Bestandteile zerfällt und daher dieselbe Wirkung ausübt wie diese selbst. **(D. R. P. Anm. Sch. 30 132, Kl. 30 i.)**

Dieses aus 2 Mol. Carbolsäure und 1 Mol. Oxalsäure bereitete, unter dem Namen Carbolsäuretabletten in den Handel kommende Desinfektionspräparat ist nicht hygroskopisch, ätzt weniger als Carbolsäure, übertrifft diese an Desinfektionswirkung um das 4—6fache und ist auch dem Lysol in dieser Hinsicht um das Doppelte überlegen. **(H. Schneider, Hygien. Zentralbl. 1908, 201.)**

Zur Herstellung eines sehr wirksamen, in den baktericiden Eigenschaften an das Sublimat heranreichenden Desinfektionsmittels, das sich besonders zur Händedesinfektion eignet, da es in den angewandten Verdünnungen keine Ätzwirkung ausübt, läßt man m-Kresol und Oxalsäure gemischt in der Kälte stehen, bis die anfangs halbflüssige Masse festgeworden ist. Bei Verarbeitung technischer m-Kresole auf sauren m-Kresolorthooxalsäureester entfernt man zunächst das Phenol und p-Kresol durch Behandlung des technischen Gemisches mit wasserfreier Oxalsäure und verfährt mit dem Rückstand nach vorliegendem Verfahren. **(D. R. P. 229 143.)**

Über die Desinfektionswirkung der Phenostaltabletten (Diphenyloxalester) siehe **Zentr.-Bl. f. Bakt. 1909, 576.**

Über „Phenostal" und „Kresoloxalsäure" siehe auch **Chem.-Ztg. Rep. 1910, 207.** Vgl. **Desinfektion 1909, 487.**

Das Desinfektionsmittel Automors ist eine Lösung von Aluminiumsulfat und Kresolschwefelsäure in Wasser und wird durch Behandlung möglichst phenolarmer Teeröle mit Schwefelsäure unter Zusatz von saurem Aluminiumsulfat und Tonerdeeisenoxyd erhalten. Das Präparat ist identisch mit dem Handelsprodukt Sanatol und als Desinfektionsmittel der Carbolsäure vielfach überlegen. **(Piorkowski, Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 57.)**

Nach **P. Flemming** ist jedoch das Desinfektionsmittel Automors als uneinheitliches wechselndes Gemenge von Schwefelsäure und Kresolschwefelsäure giftig, weniger wirksam wie Carbolsäure und neu nur was den Namen betrifft, sonst aber ein Präparat aus bekannt wirksamen Bestandteilen, die überdies in geeigneterer Form wesentlich bessere Wirkungen äußern. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 2045.)** Vgl. **Pharm. Ztg. 1909, 587.**

Ein flüssiges Desinfektionsmittel, das sich besonders durch seine stark desodorierende Wirkung auszeichnen soll, das „Pyrothen", besteht nach den Angaben der herstellenden Firma **(Zentr.-Bl. f. Bakt. 1912, 266)** aus 60 Tl. Kresol, 60 Tl. 60grädiger Schwefelsäure und 15 Tl. rauchender Schwefelsäure, während dasselbe Präparat in fester Form aus 25 Tl. des flüssigen Präparates, 6,3 Tl. Zinkstaub, 18,7 Tl. Natriumsulfat und 10 Tl. Natriumsulfit zusammengesetzt ist. Das Zink wirkt dann jedenfalls der Herstellungsweise des Präparates nach als Zinksalz.

Hygienol ist nach **Zentr.-Bl. 1908, 78** eine Verbindung von Kresol und schwefliger Säure und ist in 5proz. klarer und geruchloser Lösung einer 2proz. Kresollösung gleichwertig.

Nach **H. Geßner, Techn. Rundsch. 1908, 558,** ist das beste Ersatzmittel für Carbolineum, das den Vorteil hat, völlig geruchlos, billiger und wirksamer zu sein als die Kresolpräparate, die gewöhnliche Pikrinsäure, die man nach dem Verfasser am besten in 2proz. wässeriger Lösung als Desinfektionsmittel für Innenräume in Anwendung bringt. Auf die Verwendbarkeit der Pikrinsäure als Desinfektionsmittel wurde übrigens schon von **Robin, Dingl. Journ. 1851, III, 70** hingewiesen.

Nach **Ö. P. Anm. 3829/01** wird ein Desinfektionsmittel hergestellt aus Kresolseifen durch Zusatz von Chlorpikrin oder von Pikrinsäurederivaten.

565. Phenole in alkalischen Lösungen. — Kresoldesinfektionsmittel und -seifen.

Die Desinfektionswirkung des Kresols ist in alkalischer Lösung um so stärker herabgesetzt, je mehr Kresol an Alkali gebunden ist, so daß diese Laugen, z. B. aus 25proz. Natronlauge und Rohkresolen hergestellt und im Verhältnis 1 : 20 in Wasser eingerührt (bis sie eine klare 2,5% Kresol enthaltende Flüssigkeit bilden), sich praktisch nur zur Desinfektion von Darmausscheidungen und Abgängen in Krankenhäusern eignen, während sie als direkte Keimtöter, namentlich für Staphylokokken, nicht in Betracht kommen. **(E. Haller, Gesundheitsamt 1919, 556.)**

Unter den zahlreichen Desinfektionszwecken dienenden Kresolpräparaten sind die wichtigsten: Solveol, ein Gemisch aller drei Kresole, aufgelöst in kresolinsaurem Natron, ferner Solutol, eine Auflösung von überschüssigem Rohkresol in Natronlauge; Lysol, eine Lösung der Kresole in geschmolzener Kaliseife, und schließlich Saprol, ein Gemisch von 80 Tl. roher Carbolsäure und 20 Tl. eines Teeröles, das etwa 40—50% Kresol enthält. Dagegen ist nach **D. R. P. 70 578** das „Saprol", ein Desinfektionsmittel, das in 0,5proz. Typhusbacillen, in halb so schwacher Verdünnung Cholerabacillen in wenigen Minuten vernichtet, eine Auflösung von 20% Mineralöl in 80% roher, 50—60proz. Carbolsäure. Vgl. **Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 197** und **Archiv f. Hyg. 18, 57.**

Ähnlich sind die Präparate Krelution, Kremulsion und Segerin (letzteres eine Seifen-m-Kresolmischung in Tablettenform) zusammengesetzt; in Tablettenform kommt auch das 75% m-Kresol enthaltende, mit 20% fester Seife tablettierte Metakalin in den Handel, dessen Kresolgrundlage, bestehend aus 1 Mol. m-Kresolkalium und 3 Mol. m-Kresol, mittels Alkalis in eine feste lösliche Doppelverbindung umgewandelt ist. **(Seel, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 271.)**

Chemisch ähnlich, jedoch zu anderen Desinfektionszwecken verwendbar ist der wirksame Bestandteil des Holzteeres, Kreosot, mit seinen Hauptbestandteilen Guajacol und Kreosol: $C_6H_4(OH)(OCH_3)$ bzw. $C_6H_3(OH)(OCH_3)(CH_3)$. **(Reitz, Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 2198.)**

Auch die Produkte Fawestol, Kresotin-Kresol, Sterilin, Kresalid, Kresolkalk, Optikresol, Triol, Betalysol, Parol, Kresolit und Tetosol sind 5—100proz., fettfreie oder fetthaltige, meist alkalische Kresolpräparate, darunter das Parol eine alkalische Lösung von Parachlormetakresol, die sich durch besondere Desinfektionswirkung für verschiedene Zwecke, Sterilin z. B. speziell zur Händedesinfektion, eignen. **(Prakt. Desinfektor 11, 36.)**

Eine Kresolseifenlösung von hervorragender Desinfektionskraft erhält man durch Erwärmen von 100 Tl. Olein und 200 Tl. Kresol mit 25 Tl. 35proz. Natronlauge und 75 Tl. Wasser oder durch Einrühren einer Kresolnatriumlösung aus 200 Tl. Kresol und 25 Tl. der Natronlauge in 100 Tl. Olein und sofortigen Zusatz von 75 Tl. Wasser. In letzterem Falle scheidet sich keine Seife aus, und die Herstellung der Lösung ist in wenigen Minuten beendet. Diese Kresolseife besitzt die Fähigkeit, große Mengen freier Fettsäure zu lösen und die menschliche Haut nicht schlüpfrig zu machen. **(D. R. P. 87 275.)**

Eine allen Zwecken genügende Kresolseife wird nach **A. Boos**, Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 1067,** hergestellt durch Lösen von 60 g Ätzkali in 30 g destilliertem Wasser und 30 g Spiritus, worauf man 300 g Leinöl hinzufügt, kräftig durchschüttelt, die Flasche einige Stunden an einem warmen Orte stehen läßt, die Flüssigkeit dann mit 120 ccm Wasser verdünnt und schließlich am nächsten Tage mit 500 g Kresol durchschüttelt. Das Präparat löst sich in destilliertem Wasser klar auf.

Ein festes Kresolseifenpräparat, das neben Alkohol und freiem Alkali Kresol und stearinsaures Natron enthält, kommt tablettiert unter dem Namen Ennan in den Handel und soll gegenüber anderen Kresolpräparaten besondere Vorzüge aufweisen. **(Wolf, Pharm. Ztg. 1907, 617.)**

Das Rohsolutol ist ein seifenhaltiges Desinfektionsmittel mit 60% Kresol, das durch seinen Gehalt an Kresolnatrium wasserlöslich gemacht ist. **(Pharm. Ztg. 61, 318.)**

Haltbare Desinfektionslösungen erhält man, wenn man dem sich sonst leicht entmischenden Gemenge von Kresol und eingedampfter Sulfitablauge vor dem Kresolzusatz etwa 1% Kochsalz zufügt. **(D. R. P. 336 798.)** Nach dem Zusatzpatent **D. R. P. 339 154** benutzt man andere Elektrolyte wie Natriumsulfat, Natriumformiat und Fluoride zur Steigerung der Löslichkeit der Kresole in eingedickter Sulfitzellstoffablauge. Nach dem weiteren Zusatzpatent **D. R. P. 340 374** soll man besonders wirksame Desinfektionsflüssigkeiten erhalten, wenn man den Mischungen von Kresolen und eingedickter Sulfitzellstoffablauge naphthensauere oder fettsaure Alkalisalze zusetzt. Bei Zusatz von 2—5% dieser Salze läßt sich eine Lösung von 40proz. Kresollösung in Zellstoffablauge nicht mehr entmischen.

Über die Wirkungsweise der Kresolseifenlösungen Kremulsion R und Kresolseifenlösung T extra siehe **F. Reich, D. med. Wochenschr. 42, 916.**

566. Kreolin, Lysol (-ersatz), andere Phenolseifen.

Über das Kreolin siehe die Mitteilungen von **V. Gerlach** und **R. Frühling** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 72 u. 107.**

Der Analyse nach enthält das **Pearson**sche Kreolin 56,9 Tl. Kohlenwasserstoffe, 22,6 Tl. Phenole, 2,4 Tl. Natrium und 0,4 Tl. Säuren, während das ähnliche Produkt von **Artmann** einen Gehalt von 84,9 Tl. Kohlenwasserstoffen, 3,4 Tl. Phenolen, 0,8 Tl. Natrium und 1,5 Tl. Säuren, darunter jedenfalls keine Carbolsäure, zeigte. **(Th. Weyl, Ber. 1889, 138.)** Man erhält dieses als Desinfektionsmittel zur Wundbehandlung und zum Reinigen der Hände vielfach verwendete, relativ wenig giftige Präparat nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 527** (vgl. weitere Vorschriften in **Pharm. Ztg. 1904, Nr. 95**) folgendermaßen: Man verseift 250 Tl. venezianischen Terpentin bei 100° mit 70 Tl. 36grädiger Natronlauge, dampft die Seifenlösung auf 300 Tl. ein und setzt ihr 775 Tl. 70—80° warmes Teeröl vom spez. Gewicht 1,030—1,035 zu, das etwa 22% gemischte Phenole enthält. Man erhitzt dann unter beständigem Rühren weiter auf 100°, bis sich die Oberfläche bleibend mit einem Häutchen bedeckt, filtriert heiß und läßt abkühlen. Dieses

Pearsonsche Kreolin kann man verbilligen, wenn man den venezianischen Terpentin durch ein billiges Harz ersetzt, wenn man also eine Seife verwendet, die man z. B. durch Verseifen von 200 Tl. Kolophonium mit 90 Tl. 36grädiger Natronlauge erhält. **[423.]**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 120** erhält man einen Kreolinersatz durch Mischen von 500 Tl. Kresol, 250 Tl. Olein und 150 Tl. Ammoniak; nach dem Erkalten setzt man 50—100 Tl. einer 20proz. Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff zu und schüttelt durch. Ein Lysolersatz wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 500 Tl. Kresol und 250 Tl. Kolophonium im Wasserbade unter Hinzufügung einer heißen Lösung von 40 Tl. Ätznatron in 85 Tl. Wasser; nach dem Abkühlen setzt man 125 Tl. denaturierten Spiritus zu. Lysol selbst ist eine 50proz. Kresollösung in Seife und wird aus kresolreichem Teeröl, fettem Öl und Kalilauge, nach anderen Angaben aus 44—50 Tl. Reinkresol, 20—28 Tl. linolsaurem Kalium und 2—4 Tl. Glycerin erhalten.

Nach **Techn. Rundsch. 1907, 346** kann man es versuchen, den Lysolgeruch aus Schränken oder Räumen, die man mit diesem Desinfektionsmittel behandelte, dadurch zu entfernen, daß man eine Schüssel Milch in den Schrank stellt und diesen zuschließt; die Milch soll in einiger Zeit den Geruch völlig aufnehmen. Auch kann man die Holzwände mit Senföl oder scharfem Essig abreiben oder in dem geschlossenen Raum Wacholderbeeren verbrennen oder man stellt eine Schüssel mit Chlorkalk auf, der die Feuchtigkeit und damit zugleich auch die Lysoldämpfe an sich zieht und festhält.

Paralysol besteht nach **Apoth.-Ztg. 1907, 1126** aus 75% m- und p-Kresol zu gleichen Teilen (als feste Kaliumdoppelverbindungen), 15% Natronseife, 10% Talkum und Bolus (Tabletten).

Nach einem Referat in **Pharm. Zentrh. 1910, 373** erhält man einen Lysolersatz aus einer Mischung von 50% Kresol, 25% Ölsäure, die mit 5% Ammoniakflüssigkeit (spez. Gewicht 0,88) versetzt ist, und 25% Wasser.

Ein vollwertiger Lysolersatz ist ferner nach **W. Schürmann** das Phenolut, eine 40% Rohkresol enthaltende kolloidale Kresollösung.

Ebenfalls brauchbare, wenn auch nicht vollständige Ersatzmittel für Kresolseife sind ferner andere Handelspräparate, so z. B. Kresotinkresol, ebenfalls ein seifefreies 50proz. Kresolpräparat. **(F. Neufeld und O. Schiemann, Zentr.-Bl. 1919, II, 23.)**

Ein stark desinfizierendes Waschpulver gewinnt man nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1913, 396** durch Vermischen einer durch Erhitzen erhaltenen Gallerte von 70 Tl. Schmierseife und 20 Tl. Carbolsäure mit 80—100 Tl. Kieselgur und etwas Farbstoff. Man erhält so eine feste Masse, die mechanisch und chemisch als Reinigungsmittel wirkt.

Nach **E. Hirschsohn, Pharm. Zeitschr. f. Rußland 1893, 116** kann man eine Mischung von 100 Tl. Rohkresol oder Rohcarbolsäure, 50 Tl. Kolophonium, 6—8 Tl. Natronhydrat und 12 bis 16 Tl. Wasser klar in Wasser lösen.

Zur Überführung roher Carbolsäure in eine geeignete, nichtmilchige Lösung, die sie für gewisse Desinfektionszwecke besser geeignet macht, löst man 10 kg des Phenols nach **Techn. Rundsch. 1905, 665** unter Zusatz von 2 kg Schmierseife in 200 l Wasser.

Zur Herstellung von Desinfektionsmitteln läßt man nach **E. P. 4838/1912** die Alkalisalze von Phenolen oder ihren Homologen in der Kälte auf Glyceride einwirken.

Nach **D. R. P. 268 628** erhält man ausgezeichnete Desinfektionsmittel, wenn man die desinfizierenden Stoffe zusammen mit Saponin verarbeitet, das nicht nur die Schäumung und daher feine Verteilung der Masse hervorruft, sondern auch stark benetzend wirkt.

567. Chlorierte Phenole.

In **Zentr.-Bl. 1880, 689** wies **V. Dianin** zum ersten Male darauf hin, daß ein Gemisch von Phenol mit Chlorkalk wegen seines Gehaltes an chlorierten Phenolen, namentlich an Trichlorphenolen, eine wesentlich größere antiseptische Wirkung zeigt als das Phenol selbst.

Zur Darstellung von wasserlöslichen Desinfektionsmitteln läßt man z. B. die Lösung von Pentachlorphenol in kalter Soda oder Pottaschelösung bei gewöhnlicher Temperatur auf Fette oder Öle einwirken. **(D. R. P. 272 976.)**

Auch das in alkoholischer oder ätherischer Lösung anzuwendende p-Chlorphenol ist durch seine hervorragenden desinfizierenden und antiseptischen Eigenschaften ausgezeichnet.

Wirksame Desinfektionsmittel sind ferner komplexe wasserlösliche Verbindungen der Phenole, wie man sie z. B. erhält, wenn man 38,4 Tl. p-Chlorphenol, 30 Tl. Benzol und 5,6 Tl. Ätzkali oder 42 Tl. 4-Chlor-3-methyl-1-phenol, 40 Tl. Benzol und 5,6 Tl. Ätzkali bis zur Lösung erwärmt, worauf man die nach dem Erkalten auskrystallisierende komplexe Verbindung zur Reinigung umkrystallisiert. Die so erhaltenen Kresoldesinfektionsmittel zeichnen sich durch besondere Wirksamkeit aus. Nach dem Zusatzpatent verwendet man an Stelle der normalen Salze die sauren Alkalisalze von Halogenphenolen, läßt also z. B. 30 g Ricinusöl, 32,3 g saures p-Chlor-m-kresolkalium und 5 g Wasser oder Alkohol oder die entsprechenden Mengen mit Anwendung des sauren Natriumsalzes und 8 g Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erhält eine gleichmäßige Flüssigkeit bzw. eine durchscheinende weiche Masse, die beide in Wasser löslich sind. Oder man ersetzt die Salze der Halogenphenole durch die entsprechenden Verbindungen der unsubstituierten Phenole, verarbeitet also 47 g saures p-Kresolkalium mit 30 g Ricinusöl und 10 g Alkohol oder 60 g des Kaliumsalzes mit 120 g Leinöl und 20 g Wasser. **(D. R. P. 247 410, 276 662.)**

Nach einer weiteren Abänderung mischt man chloriertes symmetrisches Xylenol vom Schmelzpunkt 117° und p-Chlor-m-Kresol vom Schmelzpunkt 66°. Präparate, die nur 15% dieses Gemenges enthalten (molekular), zeigen die sechsfache Wirksamkeit der 100proz. Carbolsäure und sind dabei ungiftig. **(D. R. P. 300 321.)** An Stelle des chlorierten symmetrischen Xylenols vom Schmelzpunkt 117° kann man auch andere chlorierte Xylenole in Mischung mit p-Chlor-m-Kresol vom Schmelzpunkt 66° oder anderen chlorierten Kresolen verwenden. Auch in dieser Kombination äußern die Bestandteile wesentlich stärkere Desinfektionswirkung als sie ihnen einzeln zukommt. **(D. R. P. 302 013.)** Nach dem weiteren Zusatz ersetzt man die Chlorkresole durch die ebenso wirksamen und wasserlösliche Desinfektionsmittel liefernden, nach **D. R. P. 247 410** gewonnenen komplexen Alkalisalze halogenisierter Phenole. Die Lösungen dieser Desinfektionsmittel in Leitungswasser sind überdies viel durchsichtiger als die der alkalifreien Gemische, und außerdem gelingt die Herstellung wasserlöslicher Erzeugnisse unter Verwendung geringerer Mengen (etwa 66%) Seife. **(D. R. P. 303 083.)**

Ein solches Desinfektionsmittel, das Parol, ist eine alkalische Lösung des 1-Methyl-4-chlor-3-phenols und kommt in 40volumproz. Form in den Handel. Es wird in etwa 0,6proz. Lösung angewendet und übertrifft die Carbolsäure wesentlich an Wirksamkeit. **(v. Angerer, Münch. med. Wochenschr. 1918, 792.)**

Streufähige desinfizierende Kalksalze der Chlorphenole erhält man durch trockenes Mischen äquivalenter Mengen von Phenolcalcium und Chlorkalk. **(D. R. P. 308 788.)**

Allen Desinfektionsmitteln ähnlicher Art überlegen ist außer dem m-Xylenol vor allem das Chlor-m-Kresol, von dem in der Praxis meist schon eine 0,25proz. Lösung genügt, die sich besonders, wenn man Alkohol als Lösungsmittel anwendet, zur Händedesinfektion eignet. Es ist überdies verhältnismäßig ungiftig, da seine tödliche Dosis 2,5mal so groß ist als die des Lysols. **(K. Laubenheimer,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1643.)**

Zur Herstellung eines Desinfektionsmittels, das ungiftiger ist und nicht reizender wirkt als gewöhnliche Kresolseifenlösung, vermischt man nach **D. R. P. 244 827** 50 kg bei 66° schmelzendes Chlor-m-Kresol mit 50 kg ricinolsaurem Kali in 80proz. Lösung bei 70°. Die resultierende, ölige, gelbe Flüssigkeit (Eusapyl), die in Wasser und Alkohol löslich ist, soll an desinfizierender Wirkung alle bekannten phenolhaltigen Desinfektionsmittel übertreffen.

Eine 0,4—0,5proz. Grotanlösung (Chlorkresol) ist ebenso wirksam wie eine 2proz. Lysollösung, hat allerdings Neigung zum Verharzen, so daß sie nicht auf Vorrat hergestellt werden kann. Seit das Grotan in Tablettenform in den Handel kommt, ist diese Bedingung leicht erfüllbar. **(K. Süpfle, Münch. med. Wochenschr. 1917, 35.)**

Versuche von **Rambousek** und **v. Gintl** ergaben, daß Grotanlösungen in der üblichen Konzentration und Anwendungsart sicher desinfizierend wirken und Gebauchsgregenstände, Instrumente und Waren aus Leder, Gewebe, Gummi und Metall nicht schädigen. **(Chem.-Ztg. 38, 221.)**

Zur Herstellung antiseptischer Verbindungen durch Chlorieren des sog. Sharpöles, das man aus Kohlenteer- oder Hochofenteerkreosot beim Abscheiden der hydroxylierten Verbindungen als hochsiedendes Phenolgemisch erhält, siehe **E. P. 171 418.**

568. Phenole- (Naphthol-, Stärke-) Formaldehydpräparate.

Bei geeigneter Leitung der Phenolharzbildung, [98] z. B. durch kürzeres Erwärmen von Phenol-Formaldehyd und Alkali unter Druck auf 100°, bis nach Beendigung der Reaktion der Phenolgeruch verschwunden ist, erhält man eine rotbraune Flüssigkeit, aus deren gelber wässeriger Lösung mit Säuren ein pulverförmiger, weißer Körper ausfällt, der ebenso wie die rotbraune Lösung starke antibakterielle Wirkung besitzt und vermöge der leichten Abspaltbarkeit von Formaldehyd als Desinfektionsmittel Verwendung finden kann. Die in saurer Lösung gewonnenen Kondensationsprodukte von Phenolen, z. B. Kreosot mit Formaldehyd, sind für vorliegenden Zweck nicht verwendbar. **(D. R. P. 157 553.)** — Vgl. **[99].**

Zur Herstellung desinfizierender Emulsionen löst man nach **E. P. 1330/1908** 1 kg Kolophonium in 1 kg Rohkresol, fügt 1 kg Formaldehyd hinzu, erhitzt auf 100° und läßt langsam 300 g 20grädige Salzsäure zufließen. Wenn eine in Wasser gebrachte Probe erstarrt, läßt man erkalten, pulverisiert, wäscht und löst das Produkt in Ätzalkalien, Aceton, Alkohol oder Benzol. In Sodalösung, Terpentinöl, Benzin und fetten Ölen ist es unlöslich.

Vgl. auch die **D. R. P. 269 659, 254 411** und **281 989** zur Herstellung öl- und wasserlöslicher Phenolharze, ferner die ebenfalls antiseptisch wirkenden Holzteer-(kreosot-)Formaldehydharze **[104].**

Zur Herstellung von pulverförmigen, unlöslichen, Formaldehyd abspaltenden Desinfektionsmitteln, die sich besonders zur Tränkung von Verbandstoffen eignen, dampft man das Reaktionsprodukt von z. B. o-Chlorphenol, derselben Menge 20proz. Ammoniak und der doppelten Menge wässeriger Formaldehydlösung im Wasserbade zur Trockne, löst das Produkt in heißem Benzol, fällt es mit Benzin und trocknet im Vakuum. **(D. R. P. 200 064.)**

Das Desinfektionsmittel Parisol ist eine alkoholhaltige Kaliseifenlösung, die 10% Formaldehyd, ferner Carbolsäure, Menthol und Kohlenwasserstoff enthält. Das Desinfektionsmittel Porasol besteht aus einem Gemisch gleicher Teile Kresol und Formaldehydlösung. **(Lenz u. Luzius,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 2464.)** Vgl. **H. Thoms, Apoth.-Ztg. 1907, 805.**

Nach **F. P. 458 923** erhält man feste, wasserlösliche Desinfektionsmittel, die durch Sulfite nicht zersetzt und durch Formaldehyd nicht ausgefällt werden, durch Vermischen von 80 Tl. Phenol- oder Kresolsulfosäure mit 20 Tl. Zinkoxyd oder wasserfreiem Borax.

Eine antiseptische, desinfizierende Verbindung wird nach **A. P. 875 380** aus 50% Kreosot, 5% Formaldehyd und bis zu 20% Seife hergestellt.

Ein dem Lysoform und Phenol überlegenes, wenig giftiges Desinfektionsmittel, das jedoch wegen seiner Klebrigkeit und der Unbeständigkeit seiner wässerigen Lösungen wegen schwer dosierbar ist, ist das Morbicid, das aus 37% Rohkresol und einer Harzseifenlösung besteht, die 11% Formaldehyd enthält. **(Chem.-Ztg. Rep. 1911, 586.)**

Über Desinfektionsversuche mit Morbicid, diesem neuen Formaldehydseifenpräparat, siehe **Hyg. Rundsch. 1909, 930.** Vgl. **Desinfektion 1910, 113, 133.**

Den Naphtholen sind in der Desinfektionswirkung wesentlich überlegen die durch Reduktion der Naphthole mit Natrium in amylalkoholischer Lösung leicht erhaltbaren ar - Tetrahydronaphthole. Sie nähern sich in der Wirksamkeit den Phenolen und besonders den desinfektorisch hochstehenden Xylenolen, besitzen einen schwachen, keineswegs unangenehmen Geruch und geben in Säuren oder in fettsauren Alkalien gelöst, mit oder ohne Zusatz von Formaldehyd, auch mit Leitungswasser völlig klare Verdünnungen. **(D. R. P. 302 003.)**

Zur Herstellung von Formaldehyd - Stärkepräparaten, die sich nicht nur als Desinfektionsmittel, sondern auch in der Appreturtechnik verwenden lassen, verrührt man eine Stärkemilch aus gleichen Teilen Kartoffelstärke und 2grädiger Natronlauge bis zum deutlichen Geruch der Flüssigkeit mit 25proz. Formaldehydlösung, rührt mehrere Stunden kräftig weiter, neutralisiert dann mit Ameisen- oder Essigsäure, filtriert das Produkt, wäscht es völlig aus und trocknet die Formalinstärke bei 50—60°. Ein gleichartiges Produkt erhält man aus 5grädiger Natronlauge, Formaldehyd und Watte, die man nach einigen Stunden ebenfalls schwach essigsauer stellt, neutral wäscht und ebenso trocknet. **(D. R. P. 179 590.)** — Vgl. **Bd. II [502].**

Zur Gewinnung einer starren, pulverisierbaren, wasserlöslichen Verbindung von Dextrin mit Formaldehyd für Desinfektions- und Appreturzwecke dampft man 1 kg Dextrin und 1,5 l 40proz. Formaldehydlösung im Wasserbade zur zähflüssigen Masse ein, die im Vakuum eingetrocknet wird. Es resultiert eine 29,7% Aldehyd enthaltende feste Lösung, die mit Wasser allmählich den Aldehyd abspaltet. **(D. R. P. 155 567.)**

569. Formaldehyd und Tannin, Casein, Öl, Seife, Teer.

S. a. den Abschnitt „Medikamentöse Seifen“ **[475].**

Das „Tannoform“, ein Trockenantiseptikum, wird nach **D. R. P. 88 082** und **88 841** hergestellt durch Versetzen einer Lösung von 5 Tl. Tannin in 15 Tl. heißem Wasser mit einer Lösung von 3 Tl. 30proz. Formaldehydlösung und soviel konzentrierter Salzsäure (12—15 Tl.), daß noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird nach dem Auswaschen mit Wasser bei mäßiger Wärme getrocknet.

Eine zur Behandlung von Wunden und zur Herstellung kosmetischer Salben oder Seifen verwendbare weiße, in Wasser weder quellende noch lösliche Masse erhält man durch Eintrocknen von Caseinpulver mit Formaldehydlösung, folgende Behandlung mit verdünnter Alkalilauge und schließlich längeres Digerieren mit konzentrierter Formaldehydlösung bei gewöhnlicher Temperatur. **(D. R. P. 136 565.)**

Das Lysoform, eine desinfizierende Seife, wird nach **D. R. P. 141 744** hergestellt durch Vermischen von 60 Tl. Kaliseife bei etwa 50° mit 25—40 Tl. käuflicher Formaldehydlösung bis Verflüssigung erfolgt. Oder man leitet in eine warme Lösung von Seife in 24 Tl. Wasser 10 bis 15 Tl. gasförmigen Formaldehyd ein. Nach dem Zusatzpatent setzt man der flüssigen Seifenmasse kurz vor dem Erstarren eine Lösung von Paraformaldehyd, der sich weniger leicht verflüchtigt als Formalin in Kalkwasser zu. Es tritt keine Kalkseifenbildung ein und der feste Formaldehyd findet sich gleichmäßig verteilt in der Masse. **(D. R. P. 189 208.)**

Zur Herstellung fester Formaldehydlösungen erwärmt man 1 Tl. Cocosnatronseife mit 3 Tl. Formaldehydlösung oder 2 Tl. stearinsaures Natron mit 100 Tl. Formaldehyd, bis in der Kälte Erstarrung eintritt. **(D. R. P. 163 323.)**

Nach **D. R. P. 230 980** erhält man formaldehydreiche Öl- und Fettmischungen für Desinfektions-, Desodorisations- und Konservierungszwecke, wenn man beispielsweise 40 kg einer freien flüssigen Fettsäure (Ölsäure) mit einer Mischung von 10 kg 40proz. Formaldehydlösung und 50 kg roher Carbolsäure versetzt und solange rührt, bis die Flüssigkeit homogen ist. Das klare Öl enthält 10% wässerigen Formaldehyd und vermag direkt Kohlenwasserstoffe der fetten und aromatischen Reihe aufzunehmen.

Länger wirksame Desinfektionsmittel, die sich auch für Zwecke der Großdesinfektion von Gruben, Abwässern oder Pissoirs eignen, erhält man durch Auflösung von Äthern der Formel $R \cdot O \cdot CH_2 \cdot$ Halogen oder $R \cdot O \cdot CH_2 \cdot$ Säurerest, wobei R einen Alkylrest bedeutet, in Ölen oder Fetten. Die genannten Äther entbinden bei Einwirkung von Wasser Formaldehyd, der im Entstehungszustande zur Wirkung gelangt, und überdies werden desinfizierende Stoffe und Säuren frei, die vorhandene Alkalien binden bzw. als Klärmittel dienen. Da die Zersetzung der Verbindungen durch die schützende Wirkung des Öles nur langsam erfolgt, sind die neuen Desinfektionsmittel sparsam im Gebrauch. **(D. R. P. 231 057.)**

Zur Herstellung eines wasserlöslichen haltbaren Desinfektionsmittels emulgiert man die aus Ricinusöl mittels Schwefelsäure gewonnenen, nahezu neutralisierten Sulfosäuren im Gemisch mit Harzölen und Caseinatlösung und leitet in die Emulsion Formaldehydgas ein. Die Produkte behalten ihre desinfizierende Wirkung lange Zeit ungeschwächt. **(D. R. P. 240 482.)**

Septosan, ein Desinfektionsmittel für Räume, aber auch Wäsche und Gegenstände, ist eine Lösung von Formaldehyd, Vaselin und Kaliseife in denaturiertem Sprit.

Durch Behandlung von 108 g Holzteer mit 75 g 40proz. Formaldehydlösung unter Zusatz einer Mineralsäure erhält man nach **D. R. P. 161 939** eine harzartige Masse, die man durch wiederholtes Lösen in Lauge und Fällen mit verdünnter Säure reinigt; es resultiert ein kaum riechendes, gelbbraunes Pulver, das ungiftig, alkali- und alkohollöslich ist und sich in ähnlicher Weise verwenden läßt, wie der Teer selbst. Bei Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel erhält man in regelmäßiger verlaufender Reaktion ein ähnliches Präparat, das jedoch die Heilwirkungen des Teers und die desinfizierende Wirkung des Formaldehyds in verstärktem Maße besitzt. **(D. R. P. 233 329.)**

Zur Herstellung eines Kondensationsproduktes von Holzteer und Formaldehyd (in Lösung) kocht man gleiche Teile der Substanzen nach **D. R. P. 184 269** längere Zeit, dampft ein, wäscht die zähe Masse mit Äther und erhält ein graues, schwachriechendes Pulver, das in Aceton, Chloroform und Ätzalkalien löslich ist. Auf ähnliche Weise kann man Kondensationsprodukte auch mit Paraformaldehyd vorteilhaft unter Anwendung überhitzten Wasserdampfes bei etwa 110° erhalten. Nach **D. R. P. 186 263** arbeitet man im Vakuum. Nach einem weiteren Zusatz läßt man Chlormethylalkohol auf Holzteer einwirken und erhält auch so trockene geruchlose Präparate, die von jenen der **D. R. P. 161 939** und **184 269** durch ihre Unlöslichkeit in Alkali ausgezeichnet sind. **(D. R. P. 186 885.)**

570. Formaldehyd und Basen (Hexamethylentetramin).

Ein geruchloses Desinfektionsmittel erhält man durch Wechselwirkung überschüssiger Formaldehydlösung mit Harnstoff in alkalischer Lösung. **(D. R. P. 97 164.)**

Zur Bereitung von ca. 400 g Hexamethylentetramin gibt man in eine emaillierte gewogene Schale 2000 g Formaldehydlösung und unter Rühren 2800 g reine pyridinfreie Ammoniakflüssigkeit von 10%, dampft die Lösung über einer Gasflamme unter zeitweiligem Ammoniakzusatz auf 2500 g ein, filtriert erforderlichenfalls und dampft weiter auf 800 g ein. Den erhaltenen Krystallbrei saugt man ab und wäscht ihn mit ca. 250 g Weingeist, von 95%, bis letzterer farblos abläuft und eine Probe des Hexamethylentetramins in 20 Tl. Wasser gelöst mit **Neßlers** Reagens keine Reaktion mehr gibt. Dann trocknet man die Krystalle auf Filtrierpapier bei Zimmerwärme. **(S. Markussen, Apoth.-Ztg. 1916, 79.)**

Zur Gewinnung von Hexamethylentetramin in theoretischer Ausbeute dampft man Formaldehyd und Ammoniaklösung nicht, wie es sonst geschieht, im Wasserbade, sondern im Vakuum von 500 mm Quecksilbersäule zur Trockne und erhält so oder auch bei Ersatz des Ammoniaks gegen Ammoniumcarbonat ein krystallisiertes haltbares Präparat. **(E. P. 17 698/1897.)**

Zur Herstellung von desinfizierend wirkenden Borsäuresalzen des Hexamethylentetramins verreibt man z. B. im Sinne der Gleichungen

$$H_3BO_3 + (CH_2)_6N_4 = H_2O + HBO_2(CH_2)_6N_4\,,$$
$$2\,H_3BO_3 + (CH_2)_6N_4 = 2\,H_2O + 2\,HBO_2(CH_2)_6N_4\,,$$
$$3\,H_3BO_3 + (CH_2)_6N_4 = 3\,H_2O + 3\,HBO_2(CH_2)_6N_4$$

62 Tl. Borsäure und 140 Tl. Hexamethylentetramin und trocknet die bröckelige Masse bei 60—70° oder wendet andere in der Schrift beschriebene Mischungsverhältnisse an, die je nach der Menge der Komponenten entsprechend den Gleichungen verschiedenen Gehalt an Stickstoff und Borsäure zeigen. Man kann auch in alkoholischer Lösung arbeiten und die beim Abkühlen der filtrierten Flüssigkeit erhaltenen farblosen Krystalle sammeln. **(D. R. P. 188 815.)**

Ähnlich wirksame Borsäure-Desinfektionspräparate, speziell das Borovertin, erhält man durch inniges Verrühren von 140 Tl. Hexamethylentetramin und 186 Tl. Borsäurepulver (oder Salicylsäure) unter Zusatz einiger Tropfen Wasser. **(Apoth.-Ztg. 1917, 191.)**

Nach **F. P. 406 653** erhält man Desinfektionsmittel durch Kochen einer Lösung von 8 kg Hexamethylentetramin und 4 kg krystallisiertem Guajacol in 10 l Wasser. Beim Erkalten scheiden sich lange Nadeln des Diguajacol-Hexamethylentetramins aus.

Nach **D. R. P. 263 459 (Bd. IV [332]** bzw. der Zusatzpatentanm. läßt man Hexamethylentetramin bzw. Harnstoff und Formaldehyd bei Gegenwart einer Säure auf Wasserstoffperoxyd einwirken und erhält so das neue Peroxyd Tetramethylendiperoxyddicarbamid $(—O \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot O—)_2$ als gegen Luft und Feuchtigkeit beständigen Körper, der als keimtötendes Mittel verwendet werden soll. **(D. R. P. Anm. G. 39 658, Kl. 120.)**

571. Formaldehyd und Lösungsmittel, Salze (Tabletten).

Statt der bekannten wässerigen Formaldehydlösung wird in **D. R. P. 84 338** empfohlen, eine Lösung des Aldehyds in Benzin zu verwenden, die in Verbindung mit einer alkoholischen Lösung fettsaurer Alkalien ein zu Desinfektionszwecken, ebenso wie für die chemische Wäscherei gleich geeignetes Produkt liefert.

Nach **D. R. P. 104 989** besteht ein Desinfektionsmittel aus einem Gemenge von 3 Tl. Formaldehyd, 1 Tl. Aceton und 1 Tl. 90proz. Alkohol oder aus 3 Tl. Formaldehyd und 2 Tl. Aceton; zum Gebrauch werden diese Gemenge unter einem Druck von etwa 3—4 Atm. verdampft.

Formaldehydlösungen werden ohne Schmälerung ihrer desinfizierenden Eigenschaften durch einen Zusatz von Zellstoffextrakt oder ligninsauren Salzen haltbar gemacht. **(D. R. P. 312 649.)** Vgl. **[557]**.

Blei-, Zink-, Cadmium- und Kupfer-Formaldehydsalze, z. B. ein aus 6 Mol. Blei und 5 Mol. Formaldehyd erhaltenes Bleisalz oder Formaldehydkalk aus käuflichem Formalin und Kalkmilch wurden von **H. Franzen** und **L. Hauck** dargestellt. Diese Formaldehydsalze dürften für die Kondensation des Formaldehyds zu Zucker oder für andere Kondensationsreaktionen, vielleicht aber auch für die Desinfektionschemie und zur Vertilgung tierischer und pflanzlicher Schädlinge Bedeutung erlangen. **(Journ. f. prakt. Chem. 91, 261.)**

Ein besonders wirksames, Stoffe, Papiertapeten und Metalle nicht angreifendes Formaldehyddesinfektionsmittel, das Lysin, besteht der Analyse nach aus einer wässerigen Lösung von 18,62% Kochsalz, 9,45% Zinkchlorid, 0,49% Salzsäure, 0,29% Formaldehyd, 0,2% Glycerin und 5,59% pflanzlicher Essenzen. **(B. Boldrini, Zentr.-Bl. 1919, IV, 166.)**

Nach **Zentr.-Bl. f. Bakt. 1909, 104** ist „Anios" ein stark nach Formaldehyd riechendes ungiftiges Desinfektionsmittel von hoher Wirksamkeit.

Zur Herstellung von handlichen, gebrauchsfertigen Desinfektionsmischungen, die durch Einrühren in Wasser direkt eine gebrauchsfähige Lösung für ärztliche Zwecke liefern, tablettiert man ein Gemenge von Paraformaldehyd oder Trioxymethylen mit 1% Soda bzw. 10% Natriumbicarbonat. **(D. R. P. Anm. F. 27 418, Kl. 30 i.)**

Zur Herstellung eines Präparates, das mit warmem Wasser eine klare Formaldehydlösung gibt, mischt man Paraformaldehyd oder Trioxymethylen mit geringen Mengen Soda, Pottasche, Borax, Natriumacetat, Di- oder Trinatriumphosphat oder anderen schwach alkalisch wirkenden Mitteln und erhält so nach evtl. weiterem Zusatz indifferenter Stoffe (Glaubersalz oder Kochsalz) Pulver, die sich in Tablettenform bringen lassen und dann in genau dosierter Menge mit warmem Wasser eine konzentrierte Formaldehydlösung von bestimmtem Gehalte geben. **(D. R. P. Anm. 23 277, Kl. 12 o.)** Vgl. **D. R. P. 146 390, E. P. 2346/1902, A. P. 731 578, Chem. Zentralbl. 1903, I, 224.**

Über das Desinfektionsmittel „Formobas", das ist eine Lösung von Formaldehyd und Borax in Wasser, siehe **Kutscher, Desinfektion 1910, 22.**

Zur Herstellung krystallinischer, als Desinfektionsmittel sowie zur Gewinnung von Kondensationsprodukten mit Phenolen oder Aminen dienender Polymerisationsprodukte des Formaldehyds (Polyoxymethylen) erwärmt man amorphen Paraformaldehyd in wässerigen Lösungen von Säuren oder sauer wirkenden Salzen und läßt dann langsam erkalten. **(D. R. P. 284 756.)**

Zur Erhöhung der Haltbarkeit Formaldehyd enthaltender Tabletten überzieht man diese in einer kalten Lösung von Wachs in einem Gemisch von Chloräther und Chloroform zunächst mit einem dünnen Wachsüberzug und erzeugt dann auf den Tabletten mittels einer Lösung von Acetyl- oder Nitrocellulose in Aceton eine dünne Schicht eines Cellulosederivates. Diese Tabletten sind besonders bei warmer Jahreszeit und in den Tropen beständig und geben auch bei längerer Aufbewahrung an einem wärmeren Ort keinen Formaldehyd ab. **(D. R. P. 302 334.)**

Nach **Pharm. Ztg., Berlin 1913** bestehen solche Tabletten, die zur Telephondesinfektion in den Handel kommen, aus einem indifferenten Grundgemenge, das als wirksamen Bestandteil 6% Formaldehyd enthält. Die Tabletten sollen sich sehr gut bewährt haben.

572. Raumdesinfektion. — Formaldehydverfahren allgemein.

Wohn- oder Krankenräume werden in der Weise desinfiziert, daß man nach gründlicher mechanischer Reinigung der leicht abwaschbaren Wände und Fußböden innerhalb des betreffenden Raumes Gase oder Dämpfe erzeugt, die eine völlige Vernichtung der in der Luft und evtl. noch auf den Wänden oder Böden befindlichen Keime nebst ihren Sporen bewirken.

Wie hilflos man noch vor wenigen Jahrzehnten den Fragen der Raumdesinfektion gegenüberstand, geht daraus hervor, daß **Runge** empfahl, die Luft der Krankenzimmer durch zeitweise unterbrochenes Verbrennen von Brotrinden zu verbessern. **(Dingl. Journ. 178, 78.)**

Zur Raumdesinfektion fanden auch die in dem gut abgedichteten Zimmer aus Kupferspänen und verdünnter Salpetersäure entwickelten Dämpfe der untersalpetrigen Säure Verwendung. **(Industrieblätter 1872, Nr. 16.)**

Das souveräne Mittel zur Ausführung der heutigen Raumdesinfektion ist der Formaldehyd in seinen verschiedenen Arten unter evtl. Mitverwendung anderer Stoffe. Diese Art der Raumentkeimung besitzt neben den Räucherungsverfahren allein chemisches Interesse; auf die verschiedenen anderen Verfahren und Vorrichtungen kann hier nur in Beispielen verwiesen werden. Sterilisier- und Desinfektionsvorrichtungen und -apparate sind z. B. in **D. R. P. 259 833, 259 884** und **266 416** beschrieben, eine Vorrichtung zum Verspritzen gleichmäßiger Mischungen von Wasser und Desinfektionsmitteln in **D. R. P. 264 301**; ein anderer Apparat, in dem Desinfektionslösungen gleichzeitig innig gemischt und aus dem Behälter mittels einer Pumpe

zur Verbrauchsstelle befördert werden, in **D. R. P. 289 880**; Verfahren und Vorrichtung zur Desinfektion mittels auf beliebige Temperatur erhitzter komprimierter, mit Wasserdampf oder ein chemisches Desinfektionsmittel in Gas- oder Dampfform enthaltendem Wasserdampf gesättigter Luft sind in **D. R. P. 278 482** beschrieben. Einen Universaldesinfektor ohne Vakuum beschreibt **H. Krüger** im **Gesundheitsing. 39, 225** u. **297.** Vgl. Desinfektionsvorrichtung, bestehend aus einem auf einer Lampe aufgesetzten Vergasungsraum. **(D. R. P. 294 043.)** Über eine Vorrichtung zum Entkeimen oder Geruchlosmachen von Räumen und Gegenständen aller Art, sowie zur Vernichtung von Ungeziefer, beruhend auf der Anwendung überhitzten Dampfes, siehe **D. R. P. 324 277.**

Petruschky, J., Wohnungsdesinfektionsmittel Formaldehyd. 1903.

Zur Theorie und Praxis der Formaldehyd-Vakuumdesinfektion bringt **F. X. Laifle** Beiträge in **Gesundheitsing. 35, 765.**

Nach dem älteren, sog. Straßburger Raumdesinfektionsverfahren wusch man zunächst den Fußboden des gleichmäßig, nicht unter 10° warmen Raumes mit 5proz. Kresolseifelösung, dichtete sämtliche Fugen ab, sättigte die Luft mit Wasserdampf und ließ während 8—10 Stunden eine sog. Formalinlampe in dem Raume brennen. Unmittelbar anschließend wurde während 2 Stunden die Ammoniaklampe gebrannt, worauf man den Raum öffnete, lüftete und das Inventar abtrocknete. **(H. Kayser, Straßburg. med. Ztg. 1905, Heft 3.)**

Die Konstruktion einer Formaldehydlampe, die mit Holzgeist gespeist wird, dessen Dampf nach dem Entzünden, eine Platinhaube durchstreichend, zu Formaldehyd oxydiert wird, ist in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 54** beschrieben.

Über die Desinfektion von Wohnungen und Krankenräumen mit einem besonderen Formaldehydapparat und Ammoniakentwickler siehe **Das Wasser 11, 381.**

Ein Verfahren zur Wasser-Formaldehyddampfdesinfektion im besonderen Vakuumapparat ist in **D. R. P. Anm. D. 25 946, Kl. 30 i** beschrieben. Nach einer Verbesserung des Hauptverfahrens gelangt die Desinfektionslösung nicht durch freiwilligen Zufluß infolge der verschieden hohen Anordnung der Apparatteile zu der Verdampfschlange, sondern wird mittels Druckluft bei einem Überdruck von einigen Atmosphären zugeführt. **(D. R. P. 279 990.)**

Bei Ausführung eines Desinfektionsverfahrens unter Verwendung eines unter Minderdruck stehenden Formalindampfgemisches entfernt man nach Beendigung des Desinfektionsvorganges das Formalindampfgemisch aus der Kammer unter Beibehaltung des Unterdruckes und unter Aufrechterhaltung der während der Desinfektion herrschenden Temperatur in der Kammer und erreicht so (siehe auch zwei weitere Ausführungsabänderungen), daß die Kondensation des Formalindampfgemisches in der Kammer auf den desinfizierten Gegenständen vermieden wird. **(D. R. P. 268 973.)**

Über die Formaldehyddesinfektion mit oder ohne Vakuum berichtet **K. Kratzsch** in **Gesundheitsing. 1917, 209.**

Die Formaldehyd-Vakuumdesinfektion ist jener mit strömendem Dampf jedenfalls vorzuziehen, nicht nur weil die so behandelten Objekte nicht in dem Maße leiden, sondern weil der Formaldehyddampf schon bei 60—65° eine genügende Keimtötungskraft entfaltet. Es ist zweckmäßig, den Formaldehyd explosionsartig entwickeln zu lassen und dafür zu sorgen, daß die Dämpfe über 48° warm sind. **(O. Meyer, Gesundheitsing. 36, 85; H. Kühl, Zeitschr. f. öff. Chem. 29, 443.)**

Zur Desinfektion mittels Formaldehyds verwendet man ein Gemenge von Formaldehyddampf mit Aceton- oder Alkoholdämpfen; der erstere wird in Lösung erhalten und es entsteht unter atmosphärischem Druck ein Gasgemisch, das schwerer ist als Luft, so daß diese aus dem Apparat und den Gegenständen allmählich verdrängt wird und der Formaldehyd, ohne zu polymerisieren, bis ins Innere der Gegenstände einzudringen vermag. Es wird dadurch, im Gegensatz zu der Arbeit mit versprühten Gemischen aus Formaldehyd und Aceton oder Alkohol, eine völlig trockene Formaldehyddesinfektion, ohne Vakuum, bei beliebiger Temperatur unter 100° ermöglicht. **(D. R. P. 283 340.)**

Bei Versuchen, die **C. T. Kingzett** und **Mitarbeiter** ausführten, um die Wirksamkeit von Desinfektionsmitteln zur Raumausräucherung festzustellen, zeigte sich, daß in einem Raum von 28—30 cbm Luftinhalt Typhuskulturen durch Verdampfen von 20 g Paraform oder der äquivalenten Menge Formaldehyd innerhalb 2 Stunden sicher abgetötet wurden. Noch vorteilhafter erwies sich ein Gemisch von Formaldehyd und Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Wasserdampf, da auf diese Weise auch die Abtötung von Motten und Ungeziefer erfolgt. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 386.)**

573. Spezielle Formaldehyd-Raumdesinfektionsverfahren.

Nach **D. R. P. 101 808** erhält man eine Masse, die schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher natürlich bei mäßiger Wärme, gleichmäßig Formaldehyd entwickelt, durch Verrühren von 5 Tl. gebranntem Gips mit 2 Tl. wässeriger Formaldehydlösung. Der Brei wird in beliebige Formen gegossen und erstarrt in etwa 24 Stunden. Nach genügender Einwirkung des Formaldehydgases werden Türen und Fenster wieder geöffnet, man lüftet gründlich und entfernt evtl. die Reste des noch vorhandenen Formaldehyds mit Ammoniakgas.

Nach **D. R. P. 163 323** kann man den Formaldehyd, um ihn für Desinfektionszwecke verwendbarer zu machen und ihm einen Teil seiner unangenehmen Eigenschaften, besonders den stechenden Geruch und die gerbende Einwirkung, die er auf die Haut ausübt, zu nehmen, dadurch in feste Form überführen, daß man ihm 2% Seife zufügt. Dieses leicht dosierbare Desinfektionsmittel kommt als „Festoform" in den Handel und wird in besonderen Apparaten in der Weise verwendet, daß man die Blechbüchse, in der das Präparat enthalten ist, auf einer Spiritusflamme erhitzt, worauf eine gleichmäßige Entwicklung von Formaldehyddämpfen beginnt. Oder man übergießt das Festoform in einem passenden Gefäß mit Wasser und fügt Kaliumpermanganat hinzu, worauf nach etwa 10—15 Sekunden die Formaldehydentwicklung beginnt. Nach 7stündiger Einwirkung ist der Raum völlig desinfiziert. (S. u. u. folg. Kap.)

Nach **A. Hauswirth, D. med. Wochenschr. 1913, 1878,** erhält man ohne Anwendung irgendwelcher Apparate einen starken Strom von Formaldehydgas durch Übergießen eines dünnen Breies aus Calciumcarbonat, Methylalkohol und Formalin mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Gefäße dürfen nicht zu klein sein, die Säure wird auf einmal zugegossen, die Umgebung muß auf etwa 1 m durch Abdecken mit Tüchern vor dem Spritzen geschützt werden.

Um eine stärker desinfizierende Wirkung des Formaldehyds zu erzielen, werden die zu desinfizierenden Gegenstände nach **D. R. P. 145 919** zuerst mit ammoniakhaltigen Dämpfen befeuchtet oder durchtränkt und dann erst mit Formaldehyddämpfen, die zweckmäßig auch Aceton enthalten, behandelt.

Zur Beseitigung der nach erfolgter Raumdesinfektion zurückgebliebenen Dämpfe des Formaldehyds oder der vergasten Salforkose, bestehend aus Formaldehyd und Schwefelkohlenstoff, (siehe **Pharm. Zentrh. 53, 1438**) verdampft man in dem Raum Gemische von Ammoniak und Menthon (besonders entmetholisiertes japanisches Pfefferminzöl), wodurch der Formaldehyd gebunden und vermutlich infolge Bildung eines Kondensationsproduktes des Menthons ein waldluftartiger angenehmer Geruch erzeugt wird. **(D. R. P. 293 559.)**

Über Wohnungsdesinfektion mit Formaldehyd und Kaliumpermanganat siehe **Zeitschr. f. Hygiene 1909, 375.** Ferner **Jacobitz, Hyg. Rundsch. 1910, 705** und **Zeitschr. f. Hyg. und Infektionskrankh. 1910, 177.** Auch **K. Steffenhagen** und **W. Wedemann, Chem.-Ztg. Rep. 1910, 414.**

Praktisch verfährt man zur Ausführung der Raumdesinfektion mit Formaldehyd und Oxydationsmitteln in der Weise, daß man für 50 cbm Luftraum, der dicht abgeschlossen ist, in einem Holz- oder Blechgefäß 3 kg frisch gebrannten Kalk vorsichtig mit 9 l Wasser übergießt und in das von der Ablöschreaktion noch siedende Gemenge 3 l Formaldehyd gießt. Nach 6 Stunden schiebt man ein 25 l-Gefäß in den Raum, das ein Gemenge von 1 kg frisch gebranntem, mit 3,5 l Wasser abgelöschtem Kalk und 1/2 l Ammoniak enthält, und kann dann nach 15 Minuten lüften. Zur Beschleunigung der Reaktion setzt man Kaliumpermanganat oder Natriumsuperoxyd zu oder verwendet gleich im vorhinein für denselben Luftraum 1 kg Permanganat, 1 kg Formaldehyd und 1 l Wasser, die man in einem großen Metallgefäße vereinigt. Man kann auch durch Aufgießen eines Gemenges von 1—2 Tl. Schwefelsäure von 66°, der man in dünnem Strahle langsam 6 Tl. einer wässerigen Formaldehydlösung zufügt, auf gebranntem Kalk nach kurzer Zeit eine heftige Formaldehydgasentwicklung erreichen. Statt der Schwefelsäure ist auch Aluminiumsulfat anwendbar. **(Reitz, Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 2200.)**

Ginz empfiehlt in **Münch. med. Wochenschr. 1912, 1520** zur Desinfektion von 100 cbm Luftraum die Verwendung von 2 l 40proz. Formaldehydlösung, 2 l kaltem Wasser, 2 g Marmorkalk und 600 g Kaliumpermanganat, während nach **H. Hammerl, Münch. med. Wochenschr. 1912, 1603** für 40 cbm eine Menge von 0,5 l Formaldehyd, 5 l Wasser, 5 kg gebranntem Kalk (in Stücken von 80—120 g) und 900 g konzentrierte Schwefelsäure genügen sollen. Diese Menge entwickelt 2600—2800 g feuchte Formaldehyddämpfe.

Nach **D. R. P. 218 102** eignen sich zur Raumdesinfektion, Verbindungen des Formaldehyds mit oxydablen Stoffen, wie Schwefel, schweflige Säure, hydroschweflige Säure und Sulfoxylsäure; diese Verbindungen reagieren sehr heftig mit Kaliumpermanganat, wobei kräftig Formaldehyd- und Wasserdampfentwicklung stattfindet. Nach dem Zusatzpatent **D. R. P. 218 103** werden statt der Persalze alkalisch reagierende Metallsuperoxyde in Verbindung mit Formaldehyd angewendet. Nach **D. R. P. 218 104** können auch andere oxydationsfähige Substanzen, wie z. B. Oxalsäure und ihre Salze oder Kohlehydrate, chemisch oder mechanisch mit Formaldehyd verbunden, die Persalze bzw. die alkalisch reagierenden Metallsuperoxyde bei der Herstellung von Raumdesinfektionsmitteln ersetzen. Vgl. **Münch. med. Wochenschr. 1909, 2518.**

Zur Entwicklung von Formaldehyd zusammen mit Wasserdämpfen läßt man Oxydationsmittel, die mit Formaldehyd ohne äußere Wärmezufuhr überhaupt nicht reagieren, bei Gegenwart von Wasser und Formaldehyd auf feingepulverte Metalle oder andere leicht oxydierbare Stoffe einwirken. **(D. R. P. 233 651.)**

Vgl.: Vorrichtung zum Desinfizieren von Räumen mit einem aus Permanganat und Formalinlösung erzeugten Gemisch von Formaldehyd und Wasserdampf. **(D. R. P. 244 328.)**

Nach **D. R. P. 268 819** ist es vorteilhafter, zur Entwicklung von Formaldehyd und Wasserdampf statt der üblichen Oxydationsmittel allein, besser (z. B. 40 Tl.) Metallpulver (Eisen, Aluminium, Magnesium, Nickel) auf eine Lösung von 100 Tl. Kaliumpermanganat in 200 Tl. Wasser einwirken zu lassen und dieses Gemenge erst zur Entbindung der Formaldehyddämpfe

zu verwenden. Permanganat, Bichromat oder Superoxyde greifen Formaldehyd oder seine festen Verwandten erst an, wenn sie ihre Einwirkung auf die vorhandenen Metallpulver ausgeübt haben, so daß diese eine Schutzwirkung für den Formaldehyd ausüben. Die Entwicklung des Formaldehydgases und des Wasserdampfes läßt sich auf diese Weise erheblich steigern.

An Stelle des Permanganats kann man mit demselben Erfolg Bariumsuperoxyd und Chlorkalk, die am leichtesten zu handhaben sind, oder auch ein mit Wasser Wärme entwickelndes Gemisch von wasserfreiem Kupfersulfat, Kaliumchlorat und Braunstein evtl. unter Zusatz von Eisenpulver als Katalysator auf Formalin zur Einwirkung bringen. Die Verdampfung beginnt schon nach etwa 5 Minuten und liefert einen gleichmäßigen Formaldehydgasstrom, wenn man die Oxydation des Formaldehydes dadurch verhindert, daß man, wie erwähnt, metallisches Eisen zusetzt. **(D. R. P. 313 217.)**

Der Effekt bei der Permanganatmethode ist zwar größer als jener, der sich bei Anwendung anderer Oxydationsmittel, z. B. Bichromat oder Chlorkalk ergibt, doch sind die Kosten des Bichromatverfahrens nur halb so groß bzw. betragen bei Oxydation mit Chlorkalk sogar nur 12%, so daß, da dieselbe Formalingasmenge resultiert, diese letzteren Verfahren vorzuziehen sind.

574. Festformaldehyd-(Autan-)verfahren.

Über die Raumdesinfektion mit Autan, Perautan und Formalin siehe das kurze Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 1190.**

Über „Autan"-Desinfektion (Einwirkung von Superoxyden auf polymerisierten Formaldehyd) siehe die Monographie von **Kolle**, Frankes Verlag, Bern; vgl. die Abhandlung von **A. Eichengrün in Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 1412.**

Eine genaue Beschreibung der Wirkungsweise des Autans in Tabellen, aus denen die Mengen der zu verwendenden Stoffe und ihr Wirkungswert unter verschiedenen Bedingungen zu ersehen sind, bringen **G. Fendler** und **W. Stüber in Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 2018.**

Nach **D. R. P. 96 671** erzeugt man Formaldehyddämpfe durch Verbrennung der in Tablettenform in den Handel kommenden Formaldehydpräparate (Triformol, Paraform) in geeigneten Lampen. Vgl. **D. R. P. 104 236.**

Das Autan-Raumdesinfektionsverfahren beruht auf der Tatsache, daß Alkali und Erdalkalisuperoxyde bei Gegenwart von Wasser polymeren Formaldehyd, z. B. Paraform, in gasförmigen Aldehyd umzuwandeln vermögen. In ähnlicher Weise wirken auch die Perborate, doch muß man in letzterem Falle die stürmische Einwirkung durch Zusatz von Pottasche oder anderen indifferenten Substanzen dämpfen. Man wählt die Mischungsverhältnisse derart, daß mit der Formaldehydentwicklung gleichzeitig die umgebende Luft mit Wasserdampf gesättigt wird, wodurch allein die Desinfektionswirkung zustandekommt.

Bei einer verstärkten Autandesinfektion, d. h. einer Verwendung der für 30 cbm berechneten Autanmenge für ein Zimmer von 25 cbm Rauminhalt bei einer Desinfektionsdauer von 7 Stunden, kann der Ammoniakentwickler [572] entbehrt werden. Wenn man dann noch das Krankenzimmer zur Erzielung größerer Tiefenwirkung während der Desinfektion stark heizt, werden voraussichtlich alle niedrigen pflanzlichen Organismen vernichtet; Penicillium glaucum wird bei einer solchen Desinfektion im Wachstum stark geschwächt. **(H. Kühls, Zeitschr. f. öff. Chem. 23, 443.)**

Zur Verstärkung der Autanwirkung wird in **Gesundheitsing. 1908, 182** besondere Packung der Materialien angegeben, ebenso finden sich genaue Vorschriften zur Behandlung der Komponenten.

Nach **Desinfektion 1909, 724** beanspruchen 1000 cbm Raum zur Formaldehyddesinfektion ohne Apparate 12 kg Autanpulver oder 3,33 kg Kaliumpermanganat und 3,33 kg 40% Formaldehyd enthaltendes Formalin. Letztere Methode kostet nur den vierten Teil der Autandesinfektion.

Nach **Desinfektion 1910, 65** besteht „Formangan" aus 60proz. Paraformaldehyd und Kaliumpermanganat, die, getrennt verpackt, als Raumdesinfektionsmittel in den Handel kommen.

Über „Paragan", ein Desinfektionsmittel, das aus Paraformaldehydpulver, Kaliumpermanganat, Ammoniumchlorid und gepulvertem gebranntem Kalk in getrennten Verpackungen in den Handel gebracht wird, siehe **Pharm. Zentrh. 1911, 651.**

Über „Aldogene", ein Mittel zur Raumdesinfektion, das aus Chlorkalk und Paraformaldehyd besteht, die getrennt verpackt in den Handel kommen, siehe **D. R. P. 217 944** und **Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. 1910, 220.** Zur Erzielung derselben Wirkung kann man Paraformaldehyd mit 10proz. Hypochloritlösung oder gewöhnlichen Chlorkalk mit Formalinlösung übergießen.

Zur Raumdesinfektion erhitzt man ein Gemenge von 5 Tl. polymerem Formaldehyd, 4 Vol.-Tl. Glycerin und 25 Tl. Wasser in offenen Gefäßen. **(D. R. P. 285 262.)**

Nach **D. R. P. 177 053** eignet sich ein Gemenge von $2^1/_2$ Tl. Bariumsuperoxyd und 1 Tl. Paraform als Desinfektionsmittel für geschlossene Räume, da es sich mit Wasser unter heftigem Aufbrausen unter Bildung von Formaldehyd und Wasserdampf zersetzt. Man verwendet für 25 g dieser Mischung 15—20 ccm Wasser. Nach dem Zusatzpatent **D. R. P. 181 509** kann man die Superoxyde durch Persalze ersetzen, wobei zweckmäßig alkalisch wirkende Mittel zugefügt werden. Man übergießt z. B. gleiche Teile Natriumperborat oder -pertitanat und Paraform und

Ätznatron mit der doppelten Menge Wassers. Unter Erwärmung und Aufschäumen erfolgt die Formaldehydentwicklung. Nach dem weiteren Zusatzpatent ersetzt man den festen durch wässerigen Formaldehyd und läßt diesen in solchen Mengen auf alkalisch reagierende Metallsuperoxyde oder auf sich von ihnen ableitende Salze von Persäuren zur Einwirkung gelangen, daß neben Formaldehydgas auch der zur Übersättigung der Luft nötige Wasserdampf entwickelt wird, wodurch erst die desinfizierende Wirkung der Dämpfe zur Auslösung gelangt. **(D. R. P. 212 843.)**

Zur Entwicklung von gasförmigem Formaldehyd aus seinen festen Modifikationen behandelt man Mischungen der letzteren mit Salzen der Übermangansäure mit oder ohne Zusatz von Alkali und Wasser. Das Verfahren hat gegenüber jenen, die vom flüssigen Formaldehyd ausgehen **(D. R. P. 177 053 und 181 509)**, den Vorteil der leichteren Anwendbarkeit. **(D. R. P. Anm. F. 25 356, Kl. 12 o.)**

Zur Entwicklung von Formaldehydgas oder zur Herstellung wässeriger Formaldehydlösungen aus polymerem Formaldehyd zum Zwecke der Raumdesinfektion erhitzt man letzteren in Mischung mit Wasser und einem Chlorid der Alkalien oder der Erdalkalien in offenen Gefäßen und erreicht so durch eine siedene Lösung von 20 g Chlorcalcium in 100 g Wasser, nicht wegen der Siedepunktserhöhung, sondern wegen der spezifischen Wirkung des Salzes, daß 30 g Trioxymethylen quantitativ in eine wässerige Formaldehydlösung übergeführt werden. **(D. R. P. 281 553.)** Nach dem Zusatzpatent läßt sich die Entpolymerisierung des polymeren Formaldehydes auch mit wasserlöslichen Neutralsalzen der Alkalien, alkalischen Erden, Erden und Schwermetallen ausführen, die weder oxydierend, reduzierend noch sonst zersetzend auf Formaldehyd einwirken. Man arbeitet bei der Raumdesinfektion nach diesem Verfahren in heißer wässeriger Lösung, da zwischen dem Lösungsvermögen der verwendeten Salze und der Entpolymerisierung des Formaldehyds ein inniger Zusammenhang zu bestehen scheint. **(D. R. P. 298 780.)**

Verfahren und Vorrichtung zur Vakuumdesinfektion mit Formaldehyd (Paraformaldehyd) und Wasserdampf sind in **D. R. P. 284 972** beschrieben. Nach dem Zusatzpatent verbindet man mehrere kleine, zur Aufnahme verschiedener fester oder pulveriger Desinfektionsmittel bestimmte Kessel mit dem Vakuumkessel und vermag so durch wahlweises Erhitzen und dadurch Verdampfen z. B. von Paraformaldehyd Felle und Häute, von Acetonseife oder Pinakon Bücher, oder von Hartspiritus u. dgl. andere Gegenstände oder Stoffe zu desinfizieren. **(D. R. P. 286 130 und 286 131.)** Nach einer anderen Ausführungsform des Verfahrens vergast man statt des Paraformaldehyds Naphthalin oder ähnliche feste Körper, und zwar zur schnelleren Wirkung ebenfalls im Vakuum, obwohl die Anwendung der Luftlehre hier nicht unbedingt nötig ist. **(D. R. P. 299 266.)**

575. Desinfektion durch Räuchern und Verdunsten.

Über Desinfektionsspritzen und Sprayapparate berichtet **F. Schmidt** in **Gesundheitsing. 40, 37.**

Siehe auch **[495]**, woselbst in erster Linie die des Wohlgeruches wegen zu verstäubenden bzw. zu verbrennenden Präparate Aufnahme fanden. Ein scharfer Unterschied zwischen diesen und den desinfizierende Gase, Nebel oder Dämpfe liefernden Produkten läßt sich natürlich nicht ziehen.

In dem Buche „Die moderne Parfümerie" von **H. Mann** (l. c.) bringt der Verfasser auch ein Kapitel über Luftdesinfektionsflüssigkeiten und gibt einige Vorschriften zur Herstellung dieser Lösungen, deren Dämpfe außer der keimtötenden Wirkung auch noch die Eigenschaft haben müssen, daß sie angenehm riechen, die Luft zugleich befeuchten und Rauch und Staub niederschlagen, ohne natürlich Kleider und Möbel irgendwie zu beschädigen. Am einfachsten mischt man zur Herstellung einer solchen Flüssigkeit Kölnischwasser mit einem angemessenen Prozentsatz Formaldehyd (z. B. 3000 : 400 unter Zusatz von 20 Tl. Edeltannenöl) oder man löst 400 g Formaldehyd und 190 g Fichtennadelöl unter Zusatz von 1 g Mellilone in 2000 g Weinsprit. Die Flüssigkeiten werden am besten mittels eines Zerstäubers in der Luft verteilt. Vgl. **Seifens.-Ztg. 1912, 166.**

Die in neuerer Zeit unter großer Reklame in den Verkehr gebrachten Ozonerreger „zum Ersatz des bei der Atmung verbrauchten Sauerstoffes, sowie zur Reduzierung des Kohlensäuregehaltes der Luft" enthalten als Füllmittel, sog. Ozonessenz, nichts anderes als Terpentinöl, das jedenfalls die gleiche Wirkung ausübt und fünfmal billiger ist als die Essenz. **(Rudel, Gas- u. Wasserfachm. Österr.-Ung. 1911, 170.)**

Ein luftverbesserndes Präparat, das man zum Verdunsten in eine flache Schale ausgießt (Arômatic Ozoniser), wird nach **Seifens.-Ztg. 1912, 794** hergestellt durch Lösen von 20 Tl. Latschenkieferöl, 10 Tl. Eucalyptusöl, 40 Tl. Lavendelöl und 10 Tl. Sellerieöl in 1000 Tl. Weinsprit.

Nach **Pharm. Post 1911, 190** wird ein billiger Ersatz für Perolinessenz hergestellt durch Filtrieren einer Lösung von 10 g Bergamotteöl, je 5 g Citronen- und Thymianöl und 100 g Formalin in 100 g absolutem Alkohol. Man filtriert durch ein Papierfilter, das etwas mit Alkohol befeuchtetes Talkum enthält.

Wirkliche Entkeimung der Luft erreicht man nicht mit diesen Präparaten wohl aber durch Waschen der Luft mit wässsiger Ozonlösung, der man ozonbindende Zusätze beigibt im Kreislauf. **(D. R. P. 316 516.)** Nach dem Zusatzpatent behandelt man die zu reinigende Luft mit einer zerstäubten ozonreichen wässerigen Lösung, die einen die Ozonbildung steigernden Zu-

satz enthält, im Gleichstrom und frischt die verbrauchte Ozonlösung nachträglich wieder auf. **(D. R. P. 346 201.)** Vgl. **Bd. IV [101]** und **[122].**

Als Mittel zur Übertäubung des Geruches von Formaldehyd kommen nach **Techn. Rundsch. 1913, 149** nur Bittermandel-, Geranium-, Lavendel-, Wacholderbeer-, Cassia-, Fichtennadelöl und Terpineol in Betracht, da nur diese Stoffe die Wirkung des Formalins nicht beeinflussen.

Über die Desinfektion mit Formadolbriketts siehe **Hyg. Rundsch. 1909, 773.**

Nach **F. P. 404 933** stellt man ein Präparat, das angezündet ohne Flamme Formaldehyd entwickelt, her, durch Mischen von 1 kg Kohle, Harz, Papier u. dgl. mit 1 l einer 20proz. Kaliumnitratlösung und Eindampfen bis zur Trockne. Man fügt sodann 2,5 kg einer 40proz. Formaldehydlösung hinzu (oder die entsprechende Menge Trioxymethylen) und dampft abermals zur Trockne.

Zur Herstellung von Räucherbriketts werden nach **D. R. P. 215 141** und **217 789** Kiefernadeln verwendet. Die desinfizierende Wirkung des Rauches beruht auf seinem Gehalt an Ameisensäure (0,3—0,4%). Um diesen Ameisensäuregehalt zu steigern, setzt man der Masse vor der Brikettierung nach **D. R. P. 228 263** Stoffe zu, die sich beim Verbrennen unter Ameisensäureentwicklung zersetzen (Oxalsäure und Glycerin) und trocknet die Briketts dann bei etwa 40°. Man imprägniert die Kiefernadeln z. B. mit einer wässerigen Lösung von 70 g Oxalsäure und 7 g Glycerin (auf 90 ccm Wasser) und setzt evtl. noch 40 g Eucalyptol und 10 g Campher zu.

Über die Herstellung von Räucherkerzen, die beim Brennen einen ununterbrochenen Strom von schwefliger Säure entwickeln, zu Desinfektionszwecken siehe **W. Reißig, D. Ind.-Ztg. 1875, 129.**

Zu demselben Zweck der Herstellung von Kerzen, die unter Entwicklung desinfizierender Gase verbrennen, soll man den zur Kerzenbereitung dienenden Stoffen (Talg, Stearin usw.) nach **A. E. Webb, Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 743** kleine Mengen Chlorjod zusetzen. **[642.]**

Zur Herstellung von Carbolräucherkerzen löst man nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 502** 50 Tl. Kalisalpeter in 1 l Wasser, mischt 830 Tl. gepulverte Holzkohle hinzu, trocknet, pulvert, vermahlt das Pulver mit 20 Tl. Tragant, fügt 1 Tl. Wintergrünöl und 100 Tl. Phenol zu, vermischt die Masse bis zur Erzielung der richtigen Konsistenz mit Tragantschleim, der 2% Kalisalpeter enthält und formt zu Kerzen.

Carbolräucheressig besteht nach **Hager, S. 27,** aus einem Gemenge von 5 g Carbolsäure, 5 g Kölnischwasser, 5 g Eucalyptusöl und 90 g 6proz. Essigsäure.

576. Desinfizierende Anstriche.

Auf **S. 132** seines Buches über Technische Anstriche, Hannover 1908, veröffentlicht **H. Hillig** eine interessante Tabelle über desinfizierende und antiseptische Wandanstriche nach Angabe verschiedener namhafter Ärzte.

Durch ihre stark desinfizierende Wirkung, die auf der fortgesetzten Bildung kleiner Mengen von Wasserstoffsuperoxyd beruht, zeichnen sich vor allem die gewöhnlichen Ölfarbenanstriche aus; ein mit Firnis überzogenes Papier ließ noch nach 3 Jahren mittels der Jodkaliumreaktion Wasserstoffsuperoxyd erkennen.

Nach **Desinfektion 1910, Nr. 11** sind Ätznatronlösungen mit 2,5—5% Ätznatrongehalt ein ausgezeichnetes Desinfektionsmittel für ländliche Wohnräume und Ställe, deren Wände und Böden man mit dieser Lösung kräftig abreibt. Die desinfizierende Wirkung ist jedoch keine bleibende, da sich das Natronhydrat unter dem Einfluß der Kohlensäure der Luft sehr bald in Carbonat verwandelt.

„Montanin“, ein Desinfektionsmittel zum Anstreichen feuchter Wände, das Schimmelpilzbildung verhüten soll, besteht nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1911, 798** aus einer 28 bis 30proz. Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure. Der einmalige Anstrich mit diesem Mittel in 15—20proz. Lösung soll nach **Zeitschr. f. Spirit.-Ind. 1909, 131,** vgl. **ebd. 1903, 545,** vorhandenen Schimmel entfernen, jede weitere Schimmelbildung verhüten und widerstandsfähig gegen Kohlensäure und Säuredämpfe sein, so daß sich die Anwendung des Montanins besonders für Maisch- und Gärräume empfiehlt. Siehe auch **Zeitschr. f. Brauwesen 27, 521 ff.;** ferner **Zeitschr. f. Spirit.-Ind. 1903, 545.** — Vgl. **[559].**

Das vornehmlich Brauereizwecken dienende Desinfektionsmittel Montanin greift Kupfer nur wenig, Eisen dagegen 20mal so stark an. **(Wochenschr. f. Brauerei 1922, 52.)** — Vgl. **Bd. IV [435].**

Für Backstuben eignet sich nach **Farbe und Lack 1912, 84** ein den meisten ortspolizeilichen Vorschriften genügender Anstrich mit einer Kalkleimfarbe, da Fliegeneier u. dgl. durch den Kalk, besonders wenn man den Anstrich etwa zweimal im Jahre erneuert, abgetötet werden.

Nach **Th. Knösel, Techn. Rundsch. 1905, 16,** empfiehlt es sich, dem Mörtel, der zum Weißen von Wänden dient, Chlorkalk zuzusetzen. Der so erhaltene Anstrich unterscheidet sich durch nichts von den üblichen, ohne Chlorkalkzusatz hergestellten Anstrichen und übt doch eine stark desinfizierende und ungezieferabhaltende Wirkung aus.

In **Zeitschr. f. Hygiene 64, 243** berichtet **Hüne** über die Hygiene der Wandanstriche und befürwortet die Verwendung der unter den Namen „Vitralin“ und „Vitrapelf“ im Handel befindlichen weißen Emailfarben zu Anstrichzwecken, doch ist es wesentlich, daß die mit diesen Farben gestrichenen Wände häufig mit desinfizierenden Lösungen abgewaschen werden.

Zur Herstellung desinfizierender Anstriche verwendet man nach **Ö. P. Anm. 368/07** eine bekannte Mischung aus Paraffin, Ceresin, Wachs, Brennspiritus, Talg, Glycerin, Erdöl, Terpentinöl und Leinöl, der man Tabaklauge, Eisenvitriol und gelöschten Kalk hinzufügt.

Die desinfizierenden Anstriche für Pissoire, ebenso wie die Siphonöle, sind meistens Mischungen von Teerölen mit billigen Mineralölen oder Holzteer, wobei die Mengenverhältnisse wenig in Betracht kommen, wohl aber die Eigenschaft der Gemenge, leichter als Wasser zu sein, sich nicht zu entmengen und doch wasserabstoßend zu wirken. Die desinfizierende Wirkung dieser Anstriche ist nach **Techn. Rundsch. 1908, 459** gering und wird nur durch Übertäubung des Uringeruches vorgetäuscht.

Eine Desinfektionspaste für Aborte oder Pissoirwände besteht nach **D. R. P. 326 937** aus einer schwarzen oder weißen Mischung, enthaltend Wachs, Mineralöl, Naphthalin und mindestens 10% Kresole bzw. Vaselin, Paraffin und Naphthalin und mindestens 10% 100proz. Carbolsäure.

Ein wasserdichter, desinfizierender Anstrich, der sich auf alte Anstriche nach ihrem bloßen Abwaschen direkt auftragen läßt, besteht nach **W. Reißig, Tonind.-Ztg. 1877, 394** aus einer Lösung von stearinsaurem Natron in verschiedenen Mengen verschieden starken Alkohols (z. B. 50 g auf 1000 g 66proz.). Diese Lösungen lassen sich färben, haften zwar nicht auf Ölfarben, wohl aber auf Holz, Kalk, Gips und Zement, wobei empfohlen wird, Kalkmauern vorher mit Barytwasser oder Wasserglas und einen schon vorhandenen Leimfarbengrund mit einer 5proz. Chromalaunlösung zu härten.

Ein desinfizierender Holzanstrich wird nach **D. R. P. 19 217** hergestellt aus 15 Tl. Braunstein, 10 Tl. Chlorcalcium, 50 Tl. Chinaclay, 20 Tl. Infusorienerde, 10 Tl. Dextrin oder arabischem Gummi und 5—10 Tl. Phenol. — Vgl. **Bd. II [16].**

Ein fäulniswidriges Anstrichmittel besteht nach **A. P. 1 397 103** aus Teer, Naphthalin, Acetylcellulose und Aceton.

Als desinfizierenden Anstrich verwendet man nach **D. R. P. 148 794** und **148 795** Lösungen von Alkaliseifen in Phenolen im Gemenge mit einer wässerigen Metallsalzlösung (Kupfer, Blei, Quecksilber usw.). Man erhält wasserlösliche oder unlösliche Produkte, je nachdem die Seife ganz oder teilweise in die Metallseife übergeführt wird.

Nach **D. R. P. 143 777** erhält man einen schnelltrocknenden, desinfizierend wirkenden Firnis oder Lack aus Holzteer, den man mit Alkali neutralisiert, wäscht und mit Fichtenharz oder einem anderen Harz erhitzt, worauf das Gemenge in Terpentinöl, Petroleum oder ätherischen Ölen gelöst wird.

Antiseptisch und konservierend wirkende, hart und rasch trocknende Lacke und Farbbindemittel erhält man ferner durch Härten von durch Destillation im Luft- oder Dampfstrom bei vermindertem Druck von den unter 200° siedenden Bestandteilen befreitem Nadelholzteer z. B. mit 5% Kalkhydrat bei 160—200° und folgendes Lösen des Erzeugnisses in irgendeinem Lacklösungsmittel. **(D. R. P. 320 656.)**

Zur Herstellung eines Schutzmittels gegen Verunreinigung von Gegenständen durch Hunde verrührt man phenolhaltige Teeröle bei Gegenwart wasseranziehender Salze mit Formaldehyd, bzw. mischt Zementbrei, der auf die zu schützenden Flächen aufgetragen werden soll, mit diesen Stoffen oder arbeitet sie in Zementplattenmasse ein. Am besten geeignet ist unter den Teerölen das Xylenol. **(D. R. P. 317 967.)**

Sterilisation und Konservierung.

577. Händesterilisation.

Die Frage der Händedesinfektion ist in der **Berl. klin. Wochenschr. 1914, 1508** behandelt. Vgl.: Typhusbekämpfung im Felde durch ein einfaches Verfahren zur Händedesinfektion. **(D. med. Wochenschr. 1915, 41, 1388.)**

Zur Technik der Händedesinfektion mit Spiritus bringt **H. Schürmann** einen Beitrag in **D. med. Wochenschr. 42, 547.**

Nach allen praktischen Erfahrungen ist die beste Methode der Händedesinfektion die gewöhnliche Seifenwaschung, die zwar nicht sämtliche Keime beseitigt, wohl aber ihre Zahl stark herabmindert, besonders wenn man gleichzeitig pro Waschung 2 Teelöffel Gipspulver mitverwendet. Festgestellt erscheint ferner, daß die Anwendung einer Bürste bei der Händedesinfektion keinen Vorteil bringt. **O. Schiemann** und **H. Landau** weisen schließlich darauf hin, daß ein wichtiger natürlicher Schutz gegen die Übertragung von Krankheitskeimen auf der sog. Selbstreinigung der Hand beruht, die zum Teil auf mechanische Abstoßung, zum Teil auf bactericide Stoffe zurückzuführen ist, die von der gesunden Hand dauernd produziert werden. **(Zeitschr. f. Hygiene 88, 129.)**

Zur absoluten Desinfektion der Hände bearbeitet man sie während 3 Minuten mit einem Gemisch von 15 g Talkum, 10 g pulverisierter Borsäure und 2 g Chlorkalk. **(Zentr.-Bl. 1919, II, 208.)**

Die Händedesinfektion mit Chlorkalksoda ist in **Seifens.-Ztg. 1918, 135** beschrieben.

Eine nach chirurgischen Operationen anzuwendende Seife zur Reinigung der Hände wird nach **Liermann,** Ref. in **Seifens.-Ztg. 1912, 840,** zweckmäßig unter Zusatz von 60% feinstgemahlenem, völlig keimfreiem Bolus hergestellt. Die Grundmasse besteht aus einer wasserarmen, alkohol- und glycerinhaltigen Elain-Kaliseife. **[432.]**

Über ein außerordentlich wirksames Hautdesinfektionsmittel, „Sterolin“, das aus einem Gemenge von 3% Perubalsam, 2% Ricinusöl, 2% Essigsäure und konzentriertem Alkohol besteht, berichtet **R. Frank** in **Chem.-Ztg. 1913, 1247.**

Nach **K. Pöhlmann** ist die Desinfektionswirkung 70proz. Alkohols jener der Hartspirituspräparate von Art des Festalkohols überlegen, doch haben diese letzteren für die Landpraxis, für das Feld und für Hebammen gewisse Vorzüge. Besonders hohe Desinfektionskraft erreicht der 70proz. Alkohol, wenn man in ihm 1% Kaliumquecksilberjodid löst oder wenn man die mit dem Alkohol gewaschene Hautstelle $^1/_2$ Stunde vor der Operation in Abständen von 5—10 Minuten mit einer 1proz. Lösung von Jod in 96proz. Alkohol oder in 50proz. Propylalkohol dreimal bepinselt. (**J. Seedorf, Ber. ges. Physiol. 2, 352** bzw. **Hygienische Rundsch. 30, 449.**)

Besonders wirksam zur Händereinigung ist 70proz. 0,3% Ammoniak enthaltender Alkohol, der seifenartig wirkt, gute Tiefenwirkung besitzt und die Haut nicht schädigt. Zur Erhöhung der keimtötenden Kraft kann man noch etwas Chlormetakresol zusetzen. (**K. Pöhlmann, Hygienische Rundsch. 30, 353.**)

Es wurde auch empfohlen dem Alkohol Phthalsäurediäthylester zuzusetzen, doch greift dieses Händesterilisationsmittel einem Bericht in **Med. Wochenschr. 1922, 1572** zufolge die Haut stark an.

Seifol ist Ricinusseifenalkohol mit 75% Sprit. Das Präparat eignet sich besonders zur Händedesinfektion und zur Händereinigung und gibt, mit einem Wattebausch auf der Haut verrieben, denselben Effekt wie 2 Minuten langes Waschen in 0,1proz. Sublimatlösung. (**Zeitschr. f. Hygiene 88, 129.**)

Über die Händedesinfektion mit Alkoholseifenpaste äußert sich **A. Kölliker** in **Chem.-Ztg. 1921, 649.**

Zur hygienischen Händedesinfektion verreibt man in die vorher nicht gewaschene Haut mittels eines Wattebausches 0,1proz. Sublimatalkohol, wäscht die Hände dann mit Sprit und etwa 80proz. Seifenalkohol und wäscht schließlich nach der Zwischenbehandlung mit 50proz. Sagrotan mit 0,1proz. Sublimatlösung. Für die chirurgische Händedesinfektion hat sich das Abreiben mit Alkohol, besser noch mit Sublimatalkohol, am besten bewährt. Neuerdings benützt man zur Händesterilisation auch kleine elektrische Lichtbäder und erzeugt so Temperaturen von 80—100°, denen man die ständig gewendeten Hände und Unterarme aussetzt. (**D. med. Wochenschrift 1918, 708.**)

Nach **Herff, Therapie d. Gegenw. Dezember 1909,** ist das beste Hautdesinfektionsmittel Acetonalkohol, doch empfiehlt es sich, bei stark behaarten Körperteilen noch einen Wundschutz anzuwenden, der beispielsweise aus je 10 g Benzoe- und Dammarharz, 100 g Äther und 20 g alkoholischer Jod-Jodkaliumlösung (7 g Jod, 5 g Jodkalium, 100 g Alkohol) besteht.

Auch nach Angaben von **J. Christiansen** in **D. med. Wochenschr. 1922, 858,** ist der normale Propylalkohol, der mit 8 Mol. Wasser ein Hydrat bildet, in 10—50proz. wässeriger Lösung (je nach Art der Erkrankung) allen übrigen Hautdesinfektionsmitteln bei weitem überlegen.

Nach einer Notiz in **Chem.-Ztg. 1922, 141** ist der Isopropylalkohol bei der Händedesinfektion ein vollwertiger Ersatz für Äthylalkohol. Er wird bei trockenen Händen als 50proz., bei feuchten als 70—80proz. Lösung angewandt.

Nach einem Referat in **Pharm. Zentrh. 1912, 491** eignet sich ausgedehnten Untersuchungen zufolge zur Händedesinfektion besonders gut ein 10proz. Tetraäthylenseifenspiritus.

Zur Herstellung von Desinfektionsmitteln für die menschliche Haut löst man nach **D. R. P. 87 275** 100 Tl. Olein, 200 Tl. Kresol und 25 Tl. 35proz. Natronlauge in 75 Tl. Wasser. Durch Anwärmen wird die zuerst ausgeschiedene Seife wieder in Lösung gebracht. Eine Abscheidung der Seife wird überhaupt völlig verhindert, wenn man zuerst das Kresol in der Lauge löst, dann das Olein hinzufügt und schließlich mit Wasser verdünnt.

Zur Händedesinfektion mit Eusapil (Chlor-m-Kresol-Kaliumricinoleatlösung 1 : 1) löst man nach **Gottschalk** 10 g des Präparates in 90 ccm abgekochtem Wasser und 900 g 80proz. Alkohol. (Ref. in **Pharm. Zentrh. 1911, 910.**)

Zur Händedesinfektion verwendet **Konrad** nach **Wiener med. Wochenschr. 1911, 21** eine 1proz. Lösung von Chlormetakresol in einer Mischung von 2 Tl. 96proz. Alkohol und 1 Tl. Aceton.

578. Handumhüllungspräparate.

Hautumhüllende, festhaftende, heftpflasterartige Schichten erhält man aus Harzlösungen, z. B. einer Lösung des bis zum ruhigen Fließen verkochten Gemenges von 560 Tl. Dammarharz, 142 Tl. Mandelöl, 70 Tl. Ricinusöl und 30 Tl. Glycerin in 240 Tl. Ätherweingeist. Der evtl. auch auf vorher mit Weizenkleber, Stärke und Hausenblase gestärkte Leinwand, gestärkte Seide oder Papier zu streichenden, an Klebkraft bei weitem das mit Hausenblase bereitete englische Heftpflaster übertreffenden Klebmasse können auch Arzneimittel einverleibt werden. (**Pharm. Zentrh. 1872, 285.**)

Nach **D. R. P. 250 095** erhält man einen tagelang haltbaren dichten Überzug auf den Händen, wenn man sie in eine Mischung von defibriniertem Blut mit 0,1—5% Formaldehyd eintaucht. Das Blut gerinnt erfahrungsgemäß durch diesen Formalinzusatz nicht, und die Mischung erstarrt nach dem Auftragen zu der feinen, die Hautsekretion beschränkenden, in Wasser und in den Körpersäften unlöslichen, feinen Schicht. Nach **Zusatz D. R. P. 251 126** ist es besser, statt des defibrinierten Blutes das vom Blutfarbstoff befreite Blutserum zu verwenden.

Nach **Ströbel** eignet sich das unter dem Namen Chirosoter im Handel befindliche, aus der gelblichen Lösung eines wachsartigen Körpers in Tetrachlorkohlenstoff bestehende Präparat, das auf der Haut einen kaum sichtbaren wachsartigen Überzug bildet, an Stelle von Gummihandschuhen zur Händedesinfektion bei aseptischen Operationen. **(Münch. med. Wochenschr. 63, 445.)**

Auf ähnliche Weise geben sirupöse Lösungen von Celluloseestern z. B. Acetylcellulose, beim Eintauchen der Hände bakteriendichte Überzüge, die Keimabgabe und Keimaufnahme durch die Haut verhindern. Es läßt sich so auch ohne vorherige Reinigung der Hände ein dauerhafter steriler Überzug herstellen. **(P. M. Grempe, Seifenfabr. 42, 674.)**

Über dieses als Ersatz für Gummihandschuhe in der Chirurgie und in der chemischen Industrie verwendete Sterilin Dr. Colman, das aus der Lösung von Celluloseestern mit weichmacheden organischen Substanzen besteht und auf der Hand Schutzschichten liefert, die mechanischen Einflüssen guten Widerstand entgegensetzen, siehe **E. Marckwald** und **F. Frank, Chem.-Ztg. 39, 927.**

Nach **O. v. Herff** und **P. Hüssy** haben sich die Händeumhüllungsmassen aus Acetylcellulose (Sterilin) wie auch aus Nitrocellulose und aus Gemengen beider nicht bewährt, wogegen ein Gemisch von solchen Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Phenolen, die bei Körpertemperatur elastische zähflüssige Massen bilden, mit Lösungen von Celluloseestern für die Geburtshilfe und chirurgischen Operationen sehr geeignet waren. **(Münch. med. Wochenschr. 63, 967.)**

Zur Herstellung eines zur Erzeugung einer haltbaren, undurchlässigen sterilen Schicht auf menschlichen Körperteilen verwendbaren Desinfektionsmittels löst man bei Körpertemperatur geschmeidige, zähflüssige Phenol-Formaldehydkondensationsprodukte in Alkohol oder anderen geeigneten Lösungsmitteln und mischt diese Lösungen z. B. mit ebenfalls gelöster Acetylcellulose unter Zusatz antiseptisch wirkender färbender oder geschmeidig machender Stoffe. Die Schichten sind gegen die bei chirurgischen Arbeiten möglichen mechanischen Einflüsse widerstandsfähig. **(D. R. P. 315 017.)**

579. Gewerbliche und häusliche Händewaschmittel.

Zum einfachen Händewaschen verreibt man nach **F. Neufeld** in der feuchten Hohlhand 1—2 Teelöffel feines Gipspulver mit Wasser zu einer Paste und erzielt so zur Verhütung von Krankheitsübertragungen bessere Erfolge als beim Waschen mit Seife.

A. Schneider empfiehlt in **Pharm. Zentrlbl. 1916, 130** eine mit einer Abkochung von Quillajarinde versetzte Mischung von Kaolin und Specksteinpulver als Händewaschmittel.

Mapurapaste, ein zum Gebrauch in metallverarbeitenden und farbentechnischen Betrieben empfohlenes Händewaschmittel, besteht nach **J. F. Sacher** aus etwa 50 Tl. feinverteilter Kieselkreide, 45 Tl. Wasser und 5 Tl. Seife. Diesem Waschmittel kann eine höhere Waschwirkung als diejenige der gewöhnlichen Seife zugesprochen werden, doch bewährt sich das Präparat für schwerlösliche, an den Händen zähe haftende Verunreinigungen, wie Ölbleiweiß, Schwefelblei usw., nicht, da die Entfernung dieser Stoffe unter den üblichen Bedingungen beim Waschen nicht gelingt. **(Seifens.-Ztg. 39, 894.)**

Ein Waschmittel zur Händereinigung ohne Anwendung von Seife, Wasser und Handtuch besteht nach **Ö. P. Anm. 4569/09** aus Papier oder Sägespänen, die in feinzerriebenem Zustande mit Casein und Alkohol zu einer Paste angerieben werden. Dieses seifefreie Waschmittel, dessen Wirksamkeit auf der mechanisch reibenden Wirkung eines stickstoffhaltigen, eiweißartigen Körpers beruht, ist unter dem Namen „Lavasine" im Handel. Das Casein, das den Hauptbestandteil dieses Händewaschmittels bildet, nimmt die im Wasser aufgeweichten Schmutzteile an sich und wird nach dem Verdunsten des Wassers von der Haut, an der es nicht haftet, durch Abreiben entfernt.

Die Handwaschtabletten „Cellosa" bestehen nach **Utz, Pharm. Zentrh. 1912, 9** im wesentlichen aus einer Mischung von feingepulvertem Coniferenholz mit Seife; mittels dieses Präparates soll man auch stark mit Fetten oder Ölen verunreinigte Hände rasch und gründlich reinigen können.

Zum Reinigen der Hände wird nach **Seifenfabr. 1909, 1268** eine Seife verwendet, die 4—8% Sägespäne enthält, so daß die Verwendung von Nagelbürsten überflüssig ist. Die Sägespäne müssen vorher mit Äther extrahiert und schließlich bei 120° getrocknet sein.

Über Herstellung scharfreinigender Handseifen mit Zusatz von 5—7% Korkpulver oder Sägemehl zu gewöhnlicher Seife oder durch einfaches Vermischen geschmolzener, gewöhnlicher Fettseife mit Erdöl, Spiritus oder Holzgeist siehe die Vorschriften in **Mat. grasses 5, 2606.**

Nach einem Referat in **Metallarbeiter 1917, Nr. 23/24,** empfiehlt sich als bestes Waschmittel für Metallarbeiter der Chlorkalk, der in jeder Hinsicht auch guter Seife als Reinigungsmittel vorzuziehen ist, da diese nicht nur ungenügend reinigt, sondern mit Bleiverbindungen auch Bleiseife gibt, die sehr fest an der Haut haftet. Der Chlorkalk wirkt chemisch und mechanisch reinigend, stark desinfizierend und ist unschädlich für Haut und Blut. Ein besonderer Vorteil ist, daß man auch aufgesprungene Hände ohne Schädigung mit ihm waschen kann, doch empfiehlt es sich, die Hände nachträglich mit einer Mischung aus gleichen Teilen Wasser und Glycerin einzureiben.

Das übliche Händewaschmittel der Arbeiter in chemischen Fabriken ist der Chlorkalk in Verbindung mit Sodalösung (Chlorlauge) oder man verwendet ein Gemenge gleicher Teile fester Soda und Chlorkalk als wässerigen Brei und beseitigt nachträglich das glatte Gefühl, das

sich bei Benützung dieses Händereinigungsmittels zeigt, durch Waschen mit verdünnter Essigsäure. **(Farbe und Lack 1912, 20.)**

Nach einer gelegentlichen Angabe von **E. Schaal in Württemberg. Gewerbebl. 1880, 187** vermeidet man das Rissigwerden der Hände durch Waschen mit einer Lösung von Paraffin in Rüböl und Erdöl.

Andés schlägt in **D. Färberztg. 1911, 135** als Waschmittel für die Hände im Fabrikbetriebe Leinöl vor, das nicht nur einen großen Reinigungswert besitzt, sondern auch den Vorteil zeigt, die Haut weich und geschmeidig zu machen. Nachträglich wird mit lauwarmem Wasser und Seife gründlich nachgewaschen.

Zur Herstellung einer Seife gegen Bleivergiftung verarbeitet man eine mit der genügenden Menge von Schwefelalkalien versetzte Seife mit Vaselin, das die Zersetzung der Seife unter dem Einfluß von Luft verhindert, und umhüllt das Präparat mit einem undurchlässigen, ebenfalls die Luft abschließenden Überzug. Bei der Herstellung der Seife muß entsprechend dem Alkaligehalt des Schwefelnatriums weniger Alkali zur Verseifung verwendet werden. **(D. R. P. 189 873.)**

Die Wirkung gewisser zuckerhaltiger Sulfidseifen beruht wie bei den Akremninseifen darauf, daß beim Waschen metallische Verunreinigungen in die ungiftige Sulfidform übergeführt werden, durch den Zusatz von Bimsstein, Sand oder Marmor wird das Metallsulfid beim Reiben wieder entfernt. Diese Seifen unterscheiden sich von den Akremnin- und anderen Sulfidseifen wesentlich dadurch, daß sie den Schwefel in einem bestimmten Verhältnis mit Zucker gemischt enthalten. Weiteres über die chemischen Reaktionen dieser durch **D. R. P. 164 322** und **223 119** geschützten Seifen siehe in der Arbeit von **J. F. Sacher, Seifens.-Ztg. 39, 894.**

Chromarbeitern wird empfohlen, die Hände in 5proz. Natriumbisulfitlösung zu waschen. Die Chromate werden so zu Chromhydroxyd reduziert und schwere Chromgeschwüre in kurzer Zeit geheilt. Das Mittel wirkt auch vorbeugend. **(H. S. Riederer, Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 689.)**

Zur Entfernung von Salpetersäureflecken von den Händen wäscht man sie in alkalischer Schwefelammoniumlösung, wodurch die abgestorbene Epidermis in eine seifenähnliche Masse verwandelt wird, die sich leicht durch Reiben mit Sand entfernen läßt. Nach dem Waschen mit saurem Wasser und zuletzt mit reinem Wasser bleibt die Haut rein und glatt zurück. **(Dingl. Journ. 156, 239.)**

Zur Entfernung von Pikrinsäurefärbungen von den Händen verwendet man ein z. B. aus Wasserglas und Glaubersalz mit Seife hergestelltes Waschmittel, dem man als wirksamen Bestandteil Chlorkalk zusetzt. **(D. R. P. 31 772.)**

Zur Entfernung der durch Trinitrotoluol erzeugten Hautfärbung bedient man sich eines aus Wasserglas, Glaubersalz und Alaun hergestellten Händewaschmittels. **(D. R. P. 317 538.)**

Zur Entfernung von Farbflecken, die beim Mikroskopieren auf der Haut entstehen, verwendet **E. Richter** verschiedene Waschflüssigkeiten, die, je nach dem Farbstoff, besonders gewählt werden. (Seifenspiritus, absoluter Alkohol, Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer oder salzsaurer Lösung.) Näheres siehe im Original, **Apoth.-Ztg. 1910, 55.**

Zur Entfernung der Schreibmaschinenfarbe von den Händen kommen neuerdings, in Tuben verpackt, Reinigungspasten in den Handel, deren Inhalt nach **Techn. Rundsch. 1912, 277** aus einer Lösung von etwa 36% einer weißen, ungefüllten Rasierseife in 64% Alkohol besteht. Die Masse ist verschieden, z. B. mit Amylacetat, parfümiert. Man erreicht übrigens denselben Zweck, wenn man die Hände mit gewöhnlicher Seife wäscht und mit denaturiertem Spiritus nachspült. — Vgl. **Bd. II [343.]**

In **Viertelj.-Schr. f. prakt. Pharm. 1912, 87** wird empfohlen zum Reinigen der Hände, besonders von Schmieröl (Automobilfahrerseife), eine in Tuben gefüllte pastöse Masse, bestehend aus 80,5 Tl. Schmierseife, 5,0 Tl. Salmiakgeist, 31,0 Tl. Bimssteinpulver und der nötigen Menge Terpentinöl zu verwenden.

580. Gebrauchsgegenstände, Instrumente, Brauereileitungen sterilisieren.

Die Zerstörung der Keime durch Hitze und strömenden Wasserdampf ist in seltenen Fällen anwendbar, da die Gebrauchsgegenstände bei diesen Verfahren leiden. Außerdem bietet das Erhitzen keinen Schutz gegen neuerliche Einwanderung von Keimen (Asepsis).

Die desinfizierende Wirkung des Bügelns wird nach **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1910, 476** häufig überschätzt, da Wäsche, um sie keimfrei zu machen, in feuchtem Zustande mit einem 250° heißen Eisen geplättet werden müßte, was wohl, ohne daß die Wäsche Schaden litte, nicht angängig ist, da die gewöhnliche Temperatur des Plätteisens nur 150° beträgt.

Ein Verfahren zur Sterilisation von Kleidungsstücken ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Gut bei höchstens 80° mit strömenden Gasen behandelt, bis die vegetativen Schädlingsformen abgetötet sind, worauf man unter Abkühlung auf 37—40° Wasser einspritzt und so die widerstandsfähigeren Keime mit Wasserdampf behandelt, worauf schließlich eine letzte Behandlung im Gasstrom bei wieder 80° erfolgt. **(D. R. P. 311 121.)**

Ein Verfahren zur Sterilisation von Ausrüstungsgegenständen unter Zuhilfenahme rasch bewegter erwärmter Preßluft, die das Wachstum der Keime begünstigt und folgende Zuleitung von kalter Luft, die dieses Wachstum stört, worauf in der nächsten Wärmewelle die Keime zugrunde gehen, ist in **D. R. P. 326 288** und **324 156** beschrieben. — Vgl. **D. R. P. 329 292.**

Verfahren und Apparate zur Desinfektion von Kleidern, Decken u. dgl. sind in **D. R. P. 33 734, 35 278** und **36 422** beschrieben. Vgl. auch die Angaben von **M. Wolff** in **Arch. f. pathol. Anat. 102, 81.**

Vgl.: Vorrichtung zum Desinfizieren von Kleidungsstücken oder ähnlichen Gegenständen durch heiße Luft nach **D. R. P. 290 549.**

Über Desinfektion von Büchern mittels feuchter heißer Luft, trockener Hitze und Formaldehyd siehe **F. Ballner,** Über die Desinfektion von Büchern, Drucksachen u. dgl., Wien; ferner **L. Friedrich, Papierfabr. 1908, 1164; H. Trautmann** in **Zeitschr. f. Schulgesundheitspflege 1909, Nr. 5, Desinfektion 1910, 539,** und schließlich **Gesundheitsing. 1906, 101.** Ein Verfahren zum Desinfizieren von Büchern in einem mit Desinfektionsmittel beladenen Luftstrom, der die Blätter umblättert, ist z. B. in **D. R. P. 256 472** beschrieben.

Über Eindämmung und Behebung der Krankheits- und Zerstörungserscheinungen von wertvollen Büchern, Handschriften und Handzeichnungen schreibt **B. Haas** in **Chem.-Ztg. 1922, 1077.**

Feuchte Hitze wirkt bei der Desinfektion von Büchern auf das Papier ebenso nachteilig wie trockene, doch ist jene bei 95° die allein genügend wirksame. **(C. Bartsch, Papierfabr. 1909, 775.)**

Papier ist wie jede feinverteilte organische Substanz dem Verderben unter dem Einfluß der Tätigkeit niederer Pilze ausgesetzt, und sie sind auch die Ursache der Fleckenbildung auf lagernden Papieren und in Büchern und Akten. Durch sorgfältige, die Infektion ausschließende Fabrikation, gute Leimung und Glättung, Anwendung antiseptischer Flüssigkeiten usw. kann man den Mißstand verhüten, die Bücher und Schriften können weiter durch häufiges Reinigen, Lüften und Trocknen, auch durch Räucherung mit Formaldehyd, das keine korrodierende Wirkung ausübt, vor dem Verderben geschützt werden. Im **Journ. Pharm. et Chim. 1919, 99** gibt **P. Sée** die Bedingungen an, unter denen diese Räucherungen am zweckentsprechendsten ausgeführt werden.

Die chemische Desinfektion, die zugleich antiseptisch und aseptisch wirkt, ist darum jenen mechanischen Verfahren überlegen, doch sind auch ihrer Anwendbarkeit durch die Beschaffenheit der Gegenstände Grenzen gezogen.

Zum Sterilisieren von Gummihandschuhen für Operationen taucht man sie nach **Münch. med. Wochenschr. 1911, Nr. 51** während 15—20 Minuten in eine kochende Lösung von 5 g grüner Seife oder 10 g Seifenspiritus in 1 l Wasser und beseitigt nachträglich das Schlüpfrige der Außenseite durch Abspülen mit destilliertem Wasser oder Sublimatlösung. Nach der Operation wäscht man die Handschuhe noch auf der Hand mit Bürste und Seife, stülpt sie, mit Seifenschaum bedeckt um, wäscht mit reinem Wasser nach und trocknet sie mit der Innenseite nach außen, um sie schließlich, ohne Anwendung von Puder, umzuwenden und völlig trocknen zu lassen.

Eine Vorrichtung zum Sterilisieren von Instrumenten, Gefäßen oder Nahtmaterial in siedendem Wasser ist in **D. R. P. 285 165** beschrieben.

Zum Sterilisieren chirurgischer Instrumente werden diese nach **D. med. Wochenschr. 1909, 1015** mit Sesamöl erhitzt; dieses Öl zersetzt sich erst weit über 200°, es greift die Instrumente nicht an, sondern macht im Gegenteil Katheder u. dgl. geschmeidig.

Zur Sterilisation von Instrumenten genügt nach **H. Friedenthal** Abreiben mit einem Tuch, das in 5proz. Sagrotanlösung ausgedrückt wurde.

Über ein Verfahren zum schnellen Sterilisieren von Kanülen und anderen kleinen medizinischen Instrumenten durch Erhitzen in einem, ihnen der Form nach angepaßten Glasbehälter mittels des elektrischen Stromes, wodurch auch empfindliche Instrumente aus unedlen Metallen geschont werden, siehe **D. R. P. 270 629.**

Zur Verhütung der Entkohlung und Enthärtung bzw. des Mattwerdens der Schneiden bei der Desinfektion chirurgischer Instrumente erhitzt man sie im luftfreien Raume auf eine zur Keimtötung ausreichende Temperatur und behandelt sie dann mit einer geeigneten Stahlhärteflüssigkeit. **(D. R. P. 310 881.)**

Zur Desinfektion von Blasinstrumenten taucht man die kupfernen oder vernickelten Mundstücke während einer Stunde in siedendes Wasser oder legt sie 12 Stunden in 10proz. Lysol- oder 5proz. Formalinlösung oder kupferne Mundstücke während 4—5 Stunden in 4—5proz. wässerige Schwefelsäure. Holzinstrumente, wie Klarinetten oder Flöten, werden am besten mit Formalindampf desinfiziert. **(M. Bornand, Zentr.-Bl. 1919, IV, 203.)**

Über die Verwendung von Ozon für Brauereidesinfektionszwecke und seine Anwendung in einer Konzentration von 0,6—0,7 g in 1 cbm Luft siehe **H. Will** und **F. Wieninger, Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1910, 4 u. 13.**

Die Frage der Verwendung des Ozons zu Desinfektionszwecken in der Brauerei ist, wie die Verschiedenheit der Anschauungen von **O. Bürger, F. Schönfeld** und **K. Hoffmann** schließlich **H. Leberle** in **Wochenschr. f. Brauer. 30, 285** bzw. **261** bzw. **Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 36, 498** beweist, durchaus noch nicht geklärt.

H. Will und **P. Beyersdorfer** kommen zu dem Schluß, daß sich das Ozon in keinem Falle als Desinfektionsmittel für Rohrleitungen, Filtermassen und gepichte Transportgefäße für Bierbrauereizwecke eignet. Genau die gegenteilige Behauptung stellen **L. v. Vetter** und **E. Moufang** auf. **(Zeitschr. f. Brauw. 35, 73 u. 89** bzw. **Wochenschr. f. Brauer. 28, 13.)**

Nach **R. Heuss** werden Pechüberzüge durch Formalin, Montanin, Pyricit, Fluorammonium oder Schwefeldämpfe in der üblichen Konzentration nicht angegriffen, so daß sich diese Stoffe als Bierfaßdesinfektionsmittel eignen, während Formaldehyd leicht zu Biertrübungen führt und auch seines scharfen Geruches wegen besser ausgeschieden werden sollte. **(Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 39, 1 u. 9.)**

Die Methoden der Sterilisierung von zur Aufbewahrung von Nahrungsmitteln enenden Gefäßen wurden im IV. Bd. aufgenommen.

581. Blumen (Pflanzenteile) konservieren. Baumkitt.

Abgeschnittene Blumen halten sich lange Zeit frisch, wenn man sie in Kalkwasser stellt. **Vogel** wandte das Verfahren seinerzeit an, als noch lange Expositionen nötig waren, um das Austrocknen der Pflanzen während der photographischen Aufnahme im direkten Sonnenlichte zu verhindern. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1867, 1368.)**

Um Blumen frisch zu erhalten löst man in dem lauwarmen Wasser, in das man sie einstellt, eine Aspirintablette. Auch Knopflochblumen lassen sich durch Betupfen des Schnittendes mit Aspirinlösung längere Zeit frisch erhalten. **(Umschau 1922, 828.)**

In einer durch zahlreiche Versuche gestützten Arbeit **(Forstwissensch. Zentr.-Bl. 1885, 209)** kommt **W. Reissig** zu dem Resultat, daß man Fichtenzweige jahrelang frisch erhalten kann, wenn man sie 3—14 Tage in eine 50proz. Lösung von Chlorcalcium, Chlormagnesium oder Glycerin in Wasser einlegt. Die Nadeln verlieren zwar ihre Farbe, werden jedoch nicht spröde und fallen nicht ab.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 314** werden Pflanzenteile durch Eintauchen in Glycerin, Chromleim, Wasserglaslösung, rohe Salzsäure usw. konserviert.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 1214** werden natürliche Blumen konserviert, wenn man sie in eine 20proz. Gelatinelösung oder in eine 30proz. wässerige Eiereiweißlösung taucht und den Überzug nach dem Trocknen in einer 10proz. Formaldehydlösung härtet.

Nach **Pharm. Zentrh. 1911, 684** werden Pflanzenteile durch Eintauchen in eine gesättigte Naphthalinlösung in Alkohol oder Benzin zweckmäßig unter Zusatz von etwas Salicylsäure konserviert. Vgl. **D. Ind.-Ztg. 1872, Nr. 5;** Eintauchen in eben geschmolzenes Paraffin.

Nach **Techn. Rundsch. 1909, 371** kann man Pflanzen in fest verschlossenen Gläsern, die mit Wasserglas gefüllt sind, dauernd erhalten und kann sie in dieser Form als Zimmerschmuck verwenden, da die Methode des Einfrierens der Blumen in Eisblöcke natürlich dauernder Anwendung nicht fähig ist.

Zur Erhaltung von Pflanzen und ähnlichen empfindlichen Naturgebilden taucht man sie in eine milchige Suspension von Ton und Alkohol, so daß sich die feinen Teilchen ansetzen und auf den Pflanzen eintrocknen, wenn man sie aus dem Bade heraushebt. Nach evtl. Fixierung des trockenen dünnen Belages mit einer dünnen Harzlösung brennt man die Stücke, so daß die organischen Massen verbrennen und ein relatives haltbares Tongerippe zurückbleibt. **(Gewerbefleiß 1922, Heft II.)**

Zur Konservierung von Blumen, die als Modelle dienen sollen, stellt man sie nach **Neueste Erf. u. Erf., Wien 1911, 38** in gut angefeuchtetem Zustande in eine Vase, die eine Lösung von 3 g Kochsalz und 30 g weißer Seife in 1000 ccm Wasser enthält. Wenn die geleeartige Masse ganz gleichförmig ist, wird noch etwas Borsäure hinzugefügt. Die Blumen werden alle 24 Stunden gut befeuchtet und wieder in die Lösung gestellt, die alle 2—3 Tage erneuert werden muß.

Um Blumen so zu trocknen, daß sie ihre natürlichen Farben behalten, bettet man sie in Lycopodium oder besser noch aufrechtstehend wie in **Dingl. Journ. 178, 159** beschrieben ist, in gewaschenen gesiebten Sand ein, der vorher mit $^1/_2$% geschmolzenem Stearin gleichmäßig imprägniert wurde, stellt dann die gefüllte Kiste auf einen geheizten Backofen und läßt den Sand nach 48 Stunden langsam auslaufen. Sandkörner, die sich etwa an den Blumen festgesetzt haben könnten, beseitigt man durch schwaches Klopfen an die Wände der Kiste. Die auf die angegebene Weise getrockneten Blumen haben ihre unveränderte Naturfarbe behalten und sind dabei gänzlich ausgetrocknet.

Das Verfahren der Konservierung frischer Pflanzen durch Einlegen in scharf getrockneten Sand ist ferner in **Jahrb. f. prakt. Pharm. 20, 245** beschrieben.

Zur Konservierung frischer Pflanzen und zur Erhaltung ihrer natürlichen Farben mengt man nach **D. R. P. 213 877** feinen Quarzsand mit Borsäure, Borax oder Salicylsäure und bettet die Pflanzen in diesen Sand ein, so daß sie durch ihre natürliche Feuchtigkeit die Konservierungsmittel aufzusaugen vermögen. Gleichzeitig leitet man erwärmte oder trockene Luft durch die Sandschicht, um die Pflanzen zu entwässern. Wenn sie getrocknet sind, behandelt man sie mit Säuredämpfen (Salz-, Salpeter-, Ameisen-, Trichloressigsäure) oder mit einer schnell verdunsteten Lösung dieser Säuren (in Benzin, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol, Äther), um die leuchtenden Farbtöne hervorzubringen.

Um Pflanzen trocken zu konservieren, so daß sie ihre natürliche Haltung und möglichst auch ihre Farben behalten, bettet man sie nach **D. R. P. 197 265** in scharf getrocknetes Salz oder in Zucker ein und setzt evtl. Ätzkalk oder andere wasserbindende Substanzen neben konservierenden und farberhaltenden Stoffen zu.

Ein einfaches Verfahren zum Aufkleben getrockneter Pflanzen in Herbarien durch Überziehen der auf das Papier bloß aufgelegten Pflanzenteile mit einer Kollodiumschicht beschreibt **O. Crawford** in **Dingl. Journ. 1850, II, 400.**

Die Konservierung der Palmwedel beruht auf dem Prinzip, daß man die natürliche Farbe des Blattes absichtlich zerstört und durch eine haltbare künstliche Färbung ersetzt. Nach einer Vorschrift in **Techn. Rundsch. 1911, 863** kocht man die Wedel in einem Gefäß mit oberem Zulauf- und unterem Ablaufhahn in einer Mischung von Schwefelsäure, Salzsäure, rohem Glycerin,

Indigocarmin, Pikrinsäure und etwas Alaun kurz auf, läßt das Bad mit den Wedeln auf etwa 30° erkalten und trocknet sie nach einiger Zeit in heißem Sand oder plättet sie mit geeigneten Eisen.

Nach **D. R. P. 44 296** behandelt man getrocknete Palmwedel, um ihnen das Aussehen frischer Pflanzen zu erteilen, zuerst einige Stunden mit heißem Wasser, um ihnen ihre Biegsamkeit wiederzugeben und färbt sie dann während 10—12 Stunden in einem kochenden, mit Essigsprit versetzten Teerfarbstoffbade. Dann werden sie abgespült, halb getrocknet und 1—3 Tage in reines Glycerin getaucht, worauf man sie 6—8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur trocknen läßt, um sie schließlich mit einem dünnen, schnell trocknenden Öllack zu überstreichen.

Zur Vorbereitung getrockneter Pflanzen, insbesondere der Cycaswedel, für den Bleich- und Färbeprozeß behandelt man die Pflanzenteile längere Zeit mit konzentrierter Essigsäure oder deren Gemisch mit Spiritus und entzieht ihnen so Fett und Wachs, die den Bleichvorgang stören würden. **(D. R. P. 187 827.)**

Mit einem Lack aus 10 Tl. Sandarak, 4 Tl. Mastix und $^1/_2$ Tl. Campher in Spritlösung überzogene Pflanzen oder Blumen werden vor Zerstörung durch Insekten bewahrt, die frischen Farben bleiben erhalten, und verblaßte werden wieder belebt. Der Firnis springt nicht ab, darf jedoch nur sehr dünn aufgetragen werden. **(Polyt. Notizbl. 1870, Nr. 11.)**

Um Lorbeerblätter zu Dekorationszwecken verwendbar zu machen, streicht man sie nach **Techn. Rundsch. 1907, 54** am besten mit einer Ölfarbe an, deren Ton man möglichst genau nach jenem der frischen Blätter wählt.

Ein einfach zusammengesetzter Baumkitt, dessen Güte während 30 Jahren erprobt wurde, besteht nach Wiegmann, Polyt. Notizbl. 1851, Nr. 1, aus einem salbenartigen Gemenge von Teer und feinem Kohlenpulver, das man mit Lehm oder Ton in entsprechender Weise färbt.

582. Frische Blumen (Pflanzenteile) färben, odorieren.

Zum Färben lebender wachsender Pflanzen verfährt man nach alten Angaben, die **K. Morren** in **Polyt. Zentrh. 1860, 574** zitiert, in folgender Weise: Man bereitet aus Schafsmist, Essig, Salz und 30% Farbstoff, und zwar für Schwarz Erlenfruchtpulver, für Grün eingetrockneten Rautensaft und für Blau Kornblumenblättermehl, einen Teig, den man auf die Wurzeln der weißblühenden Pflanzen auflegt. In kurzer Zeit zeigen die Blumenblätter die betreffende Farbe. Durch Einlegen der Zwiebeln von Tulpen oder Hyacinthen in den wässerigen Aufguß der Farbteige erzielt man statt weißer farbige Blüten, durch Mischen der Farbteige gesprenkelte Farben. In ähnlicher Weise werden Farbhölzer angewandt; ein Farbteig bzw. -aufguß, der Brasilholzpulver enthält, färbt beispielsweise weiße Lilien tiefrot. — Nach demselben Verfahren vermag man Pflanzen oder Blüten auch künstlichen Wohlgeruch zu erteilen, dadurch, daß man jenem Teig statt der Farbstoffe Ambra, Moschus oder andere starke Riechstoffe zusetzt und mit dem Aufguß die Pflanzen begießt bzw. ihre Samen oder Zwiebeln vor dem Einsetzen in den Aufguß einlegt.

Zum Parfümieren künstlicher und präparierter natürlicher Blumen bestreicht man sie nach **D. R. P. 241 990** mit einem parfümierten Gemenge von Wachs, Erdwachs und pflanzlichem oder tierischem Fett oder taucht sie in diese Masse ein. Nach **D. R. P. 243 319** werden die zu parfümierenden künstlichen Blumen jedoch besser mit Tetrachlorkohlenstoff behandelt, der die betreffenden Riechstoffe gelöst enthält.

Zur künstlichen Färbung frischer Blumen, sowie im Topf gezogener Pflanzen eignen sich am besten saure Farbstoffe und unter diesen wieder solche, die eine oder mehrere Sulfosäuregruppen enthalten. Die Blumen müssen frischgeschnitten und kurzstielig sein, und es ist nötig, die Versuche an einem Orte anzustellen, wo durch Wärme und Luftbewegung eine rasche Verdunstung und daher auch ein rascher Ersatz der Säfte stattfindet. Es empfiehlt sich, die Stengel der Blumen in der Färbeflüssigkeit nochmals abzuschneiden. Nähere Angaben über die Ausführung der verschiedenen Färbeverfahren bringt **H. Duchaussoy** in **Rev. mat. col. 1909, 126.**

Blütenblätter, die durch Öffnen der Knospe vor der völligen Ausbildung dem Lichte ausgesetzt werden, nehmen neben braunen Flecken hauptsächlich an den am stärksten belichteten Stellen auch violettrote Färbung an. Vielleicht ließe sich diese von **M. Molliard** gemachte Beobachtung zur künstlichen Färbung von Blüten verwenden.

Zur Vorbereitung frischer Pflanzen für das Färben werden sie nach **D. R. P. 197 386** in eine heiße Lösung von Oxalsäure in Spiritus gelegt, wodurch sie vom Zellsaft befreit, gebleicht und für die zartesten Farben aufnahmefähig werden.

Nach **D. R. P. 193 297** färbt man Blumen, Pflanzen und Früchte durch Bespritzen mit einer Lösung fettlöslicher Teerfarbstoffe **[378]** in geschmolzenem Stearin, Paraffin, Erdwachs u. dgl., doch müssen die Lösungen, nachdem die Pflanzen einige Zeit in ihnen gestanden haben, durch Zusatz neuer Farbstofflösung aufgefrischt werden, und es darf der Weg der Farbflüssigkeit bis zu den Blumenblättern nicht zu lang sein, da sich ein Teil des Farbstoffes innerhalb des Zellengewebes niederschlägt und nicht höher hinauf wandern kann. Ein geringer Zusatz von Kochsalz oder Blumennährsalz begünstigt die Aufnahmefähigkeit der Pflanze für die Farbstoffe.

Um auf Früchte, Blätter und sonstige Pflanzenteile Figuren drucken zu können, legt man, solange die Pflanzenteile noch jung und schwach gefärbt sind, lichtundurchlässige Schablonen auf, die zweckmäßig aus schwarzem Papier ausgeschnitten werden, und bewirkt so, daß die dem Lichte ausgesetzten Teile sich im Laufe der Zeit färben, während die bedeckten Teile hell bleiben. Man kann auf diese Art auch Porträtköpfe, die natürlich im Profil aufgenommen werden

müssen, aufdrucken, wenn man das betreffende Bildnis auf dünnes Celloidinpapier kopiert, die Umrisse mit einer scharfen Schere sorgfältig ausschneidet, den Ausschnitt in die Sonne legt, wenn er völlig schwarz ist, tont, wäscht, trocknet und auf dem Fruchtteil befestigt. Die Befestigung muß auf der nach Süden gerichteten Seite der Frucht erfolgen, und zwar am besten in der Weise, daß man die Peripherie des Papiers mit einigen Tröpfchen reiner Gummiarabicumlösung auf der Frucht anklebt. **(Dingl. Journ. 157, 320.)**

Vgl. auch die Vorschriften zum Färben lebender Blumen in **Seifens.-Ztg. 1911, 314.**

Zur Färbung gerbstoffhaltiger Pflanzenteile für Binde- und Dekorationszwecke in braunen oder schwarzen Tönen behandelt man sie mit Ammoniak **(Bd. II [81])** oder Basen (Pyridin) oder Phenolen in Dampfform. Nachträglich werden die gefärbten Pflanzenteile für die genannten Zwecke noch konserviert. **(D. R. P. 294 833.)**

583. Künstliche und Strohblumen.

Zur Herstellung künstlicher Blätter und Blüten aus Papier ölt man dieses oder macht es mit Lösungen von Ricinusöl oder Vaselin durchsichtig, färbt sodann die ganzen Bogen, gelatiniert, satiniert, überzieht mit einem Lack und stanzt die Formen aus dem Bogen heraus. **(D. R. P. 137 098.)** Vgl. **D. R. P. 136 088.**

Zur Vorbereitung dünner Seidenblätter für die Fabrikation künstlicher Blumen imprägniert man die Seidenlappen nach **Techn. Rundsch. 1913, 253** mit Tragantschleim, den man am besten in der Weise herstellt, daß man 800 g Tragant mit 10 l destilliertem Wasser 2—3 Tage stehen läßt und die gequollene Masse sodann mit indirektem Dampf 10—12 Stunden oder unter einem Überdruck von 5 Atm. nur 45 Minuten kocht. Die Seide erhält so die für den gewünschten Zweck nötige Steifheit.

Zur Herstellung von Guttaperchablumen nimmt man von dem Naturstück einen Gipsabdruck, den man zum Formen der Guttaperchamasse benützt, biegt den Abdruck entsprechend der natürlichen Lage des Modells und benützt dieses Guttaperchamodell für eine zweite Gipsform, in der die ebenfalls aus Guttapercha herzustellenden Gebrauchsteile abgeformt werden. **(D. R. P. 69 085.)**

Durch Vereinigung von Blattmetall **Bd. I [406]** mit einem geschmeidigen, durchsichtigen Stoff (Gelatine) kann man die Metallfolien nach **D. R. P. 246 505** in einfacher Weise zu verschiedenen Zwecken (z. B. zur Herstellung künstlicher Blumen) verarbeiten. Das Verfahren ist jenem des Überziehens der fertigen Objekte mit Blattgold vorzuziehen.

Zur Herstellung plastischer, künstlicher Blumen und Blätter mit porzellanartigem Aussehen bestreicht man die natürlichen Pflanzen nach **D. R. P. 58 433** mit einem schnell erstarrenden Gemenge von Wasserglas, Leim und sog. Kreidegrund.

Zur Herstellung künstlicher Blätter überzieht man die natürlichen Blätter mit entsprechend gefärbter Gelatine und trocknet, worauf die Gelatine sich von selbst ablöst, so daß man zwei Blätter von der Gestalt und Äderung des natürlichen Blattes erhält. **(D. R. P. 114 405.)**

Angaben über die Herstellung künstlicher Blumen aus Stoff und Papier finden sich ferner in den Büchern von **W. Braunsdorf,** Bd. 182 u. 183 der Chem.-techn. Bibliothek, Wien und Leipzig.

Um künstliche Blumen, Gräser u. dgl. irisierend zu färben, überstreicht man sie nach **D. R. P. 7948** mit einer Lösung von 300 g Fuchsin und 200 g Schellack in 3 l Alkohol und bringt sie in einen Kasten, auf dessen Boden sich eine Schicht Chlorkalk befindet, der von unten erwärmt wird. Je nach der gewünschten Farbenänderung beläßt man die Gegenstände verschieden lange Zeit in dieser Chloratmosphäre.

Zum Färben von gegen wässerige Farbstofflösungen empfindlichen Kunstblumen, Geweben, Spitzen, Litzen, Federn usw. arbeitet man in Farbflotten, die Benzin, Amylacetat oder Äthylalkohol und Farbstoffe enthalten, die sich in dem Gemisch dieser Kohlenwasserstoffe auch mit Tetrachlorkohlenstoff lösen. Zur Erzielung reibechter Färbungen wird das Färbebad vorteilhaft angewärmt. **(D. R. P. 227 648.)**

Zur Erzeugung von natürlich erscheinenden Farbenschattierungen auf künstlichen in Wachs getauchten Papierblumen (Tauwachsblumen) verreibt man in die Wachsoberfläche mit einem Teerfarbstoff gefärbtes Kartoffelmehl, so daß sich der Farbstoff allmählich in dem Wachs löst und verlaufend die gewünschten Effekte erzeugt. **(D. R. P. 153 192.)**

Um die zur Herstellung von Buketts für Zimmer- oder Grabschmuck dienenden Strohblumen (Immortellen) färben zu können, behandelt man sie zur Extraktion der natürlichen Farbstoffe zuerst wiederholt mit warmem Wasser und bleicht sie dann, bis sie farblos sind mit Hypochloritlauge. Zur Erzielung reiner Weiße bläut man sie; die verschiedenen Farbtöne werden mit Teerfarbstoffen erzeugt. Die natürliche Farbe der Immortellen ist gelb, durch Behandlung mit Boraxlösung werden sie orangefarbig, bei Gegenwart schwacher Salzsäure rubinrot. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1864, 584.)** Über den gelben Farbstoff der Blume, das Helichrysin, siehe **A. Rosoll, Monatsh. f. Chem. 1884, 94.**

Um blaue oder violette Astern auch nach dem Trocknen haltbar rot zu färben, behandelt man die Blüten in einem geschlossenen Raum hängend 2—6 Stunden mit Salzsäuredämpfen. Es ist nötig, die fertiggebeizten Blumen von Zeit zu Zeit herauszunehmen und sie in einem luftigen schattigen Zimmer zum Austrocknen aufzuhängen. Werden die Blumen nach dem Trocknen

an einem dunkeln, trockenen Orte verwahrt, so behalten sie sehr lange ihre schönen Farben. Über die Methode, blaue oder violette Blüten mit Ammoniak, das man in dem die Blumen enthaltenden Raum verdunsten läßt (ebenso wie beim Rotfärben die verdünnte Salzsäure), grün zu färben, siehe **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1872, 241.**

584. Leichen und Leichenteile konservieren (einbalsamieren).

Zum Einhüllen von Leichen verwendet man große, für den Zweck eigens bereitete Pergamentpapierblätter, die mit desinfizierend wirkenden Stoffen getränkt sind und deren Beschaffenheit das Durchsickern von Flüssigkeit aus den Fugen der Holzsärge verhindert und ebenso den Leichengeruch während der Aufbahrung zurückhält. **(S. Ferenczi, Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 51.)**

Zur Konservierung von Leichnamen bettet man sie auf eine Matratze, die mit Sägespänen, Torfmull, Moos oder einem anderen flüssigkeitsaufsaugenden Stoff unter Zusatz von Naphthalin und Kaliumpermanganat gefüllt ist, worauf man die Leiche auf der Matratze mit Formaldehyd übergießt, das, als wässerige Lösung verwendet, in Berührung mit dem Permanganat Formaldehyddämpfe entwickelt. **(D. R. P. 287 527.)**

Zum vorübergehenden Aufbewahren anatomischer Präparate genügt es einige Tropfen Chloroform in die gut verschließbaren Gefäße zu gießen. **(Dingl. Journ. 121, 72.)** Vgl. **ebd. 119, 219:** Konservierung tierischer und überhaupt organischer Substanzen mit Erdöl oder Teeröl auch Äther oder Chloroform oder deren Dämpfen. Die Substanzen behalten in gut verschlossenen Gefäßen ihre Farbe und Elastizität vollständig bei; werden sie dagegen, nachdem sie mit den Dämpfen oder mit den flüssigen Stoffen vollständig durchdrungen worden sind, der Luft ausgesetzt, so erhärten sie wie Holz und sind für immer vor Zerstörung durch Fäulnis geschützt.

Zum Konservieren von Leichen verwendet man nach **J. Wickersheimer, Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 2111,** eine Lösung von 100 g Alaun, 25 g Kochsalz, 20 g Salpeter, 60 g Pottasche und 10 g arseniger Säure in 3000 ccm kochendem Wasser; die kalt filtrierte Lösung erhält einen Zusatz von 4 l Glycerin und 11 l Methylalkohol auf je 10 l. Man legt die zu konservierenden Objekte 6—12 Tage ein und trocknet sie dann an der Luft. Sie behalten ihre Form, Farbe und Biegsamkeit und verhalten sich völlig wie wenn sie frisch wären.

Nach **Falcony, Dingl. Journ. 100, 216** und **123, 72** eignet sich das Zinkvitriol in hervorragender Weise zum Konservieren ganzer Leichen und einzelner tierischer Körperteile. Die Injektionen sollen die Schrumpfung der Teile verhindern, die nachfolgende Einführung färbender Lösungen nicht behindern und die Instrumente nicht angreifen. Vgl. auch **S. 165** und **Dingl. Journ. 140, 399.**

Nach **Braconnot** ist auch eine sehr schwache Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd ein vortreffliches Mittel, um tierische Körper zu konservieren. Muskeln, Lunge, Leber, Milz in eine schwache Lösung des Eisensalzes eingelegt, zeigten sich nach 5 Monaten noch völlig frisch und unverändert; die Lösung hatte ein spez. Gewicht von 1,02 = 3° Bé. Die Lösung desselben Salzes empfahl **Braconnot** auch zum Einbalsamieren von Kadavern. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1858, 1518.)**

Zur Einbalsamierung von Leichenteilen, besonders menschlicher Herzen, verfuhr man wie folgt: 7 Tl. wasserfreies Chlorzink, 3 Tl. wasserfreies Chloraluminium und 1 Tl. arsenige Säure wurden in 4 Tl. Salzsäure und 50 Tl. Wasser gelöst, die Lösung bis zum Sieden erhitzt. In die auf 80° abgekühlte Lösung wurde das Herz 5 Stunden eingelegt, dann durch öfteres Einsenken in starken Alkohol und Lüften möglichst entwässert, schließlich in eine Lösung von 3 Tl. Myrrhen, 3 Tl. Tolubalsam, 3 Tl. Storax calamit., 1 Tl. Citronenöl, 1 Tl. Nelkenöl, 1 Tl. Zimtöl in 21 Tl. eines Gemenges aus gleichen Teilen Lavendel- und Rosmarinöl untergetaucht und 21 Tage darin liegengelassen. Das auf die angegebene Weise balsamierte Herz wurde nun, nach dem Abtrocknen an der Luft, in eine geschmolzene Masse eingetaucht, die aus 50 Tl. japanischem Wachs, 10 Tl. Paraffin, 5 Tl. Asphalt, 5 Tl. Drachenblutharz und 5 Tl. Tolubalsam zusammengesetzt worden war. **(Elsners Chem.-techn. Mitt. 1864/65, S. 13.)**

Es wurde auch vorgeschlagen, die Leichen oder Leichenteile durch Injektionen mit Lösungen, z. B. von je 70 Tl. Campher und Phenol in 200 Tl. Erdöl, zu konservieren bzw. einzubalsamieren.

Einer Analyse von **L. Reutter** zufolge bestand die Harzmasse, die den Inkas zum Einbalsamieren ihrer Toten diente, aus einem Gemenge von Tolubalsam und anderen Harzen, gemischt mit Kochsalz und Pflanzenresten, die Menthol, Cumarin, Zimtöl, Schleim, Saponin und Alkaloide enthielten. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 449.)**

Ganze Tiere und zoologische Präparate können durch Einlegen in wässerige Kreosotlösung konserviert werden. Da die Körper auch nach dem Trocknen elastisch bleiben, kann man sie ohne besondere Vorsicht verpacken. Vorzüglich eignet sich dies Verfahren für Vögel, Reptilien und Fische. Das Gefieder der Vögel behält seine Farbe, die Fische behalten Form und Farbe; weiche Tiere, wie Muscheln, schrumpfen dagegen ganz zusammen. **(Ber. 1870, 60.)**

Ein Verfahren, anatomische Präparate und Leichenteile mittels Glycerins zu konservieren, beschreibt **Koller** in **Dingl. Journ. 193, 521.**

Zur Verhütung der Fäulnis anatomischer Präparate bewahrt man die Organe in einem Gemisch von 1 Tl. Perkaglycerin und 2 Tl. Wasser auf und vermag sie so auch nach 3 Monate langer Aufbewahrung im Brutschrank frisch zu erhalten. **(P. Sommerfeld, D. med. Wochenschr. 42, 1075.)**

Nach **Polyt. Notizbl. 1855, 64** wird der einzubalsamierende Gegenstand 6 Stunden lang in eine 40—50° warme Lösung von Tannin eingelegt und dann luftig aufgehängt; nach $^1/_2$—1 Jahr zeigt der so behandelte Körper keine Spur von Fäulnis. Wird statt Wasser schwacher Alkohol angewandt und die ganze Operation ohne Erwärmung vorgenommen, so wird der Gerbstoff noch leichter absorbiert, und die Wirkung ist kräftiger.

Die fäulniswidrigen Eigenschaften des Ammoniaks wurden früher zur Konservierung tierischer Flüssigkeiten und Gewebe, ferner zur Aufbewahrung medizinischer Präparate, sogar zum Haltbarmachen von Milch und Blut benutzt. Die Base wirkt lediglich dadurch, daß sie die Oxydation der Stoffe durch den Luftsauerstoff verhindert. **(Dingl. Journ. 173, 398.)**

Nach **Blanchet,** Ref. in **Dingl. Journ. 125, 397** hält sich Blut durch Zusatz von Bariumchlorid monatelang unverändert und flüssig, so daß sich diese Substanz nach Ansicht **Blanchets** zur Konservierung von Leichenteilen eignen dürfte, die ihr Aussehen unverändert erhalten sollen. Vgl. daselbst **S. 467.**

Nach **L. Pick,** „Über die Methode, anatomische Präparate naturgetreu zu konservieren", **Klin. Wochenschr. Berlin 1900, 906** u. **935,** konserviert man anatomische Präparate, die ihre natürliche Farbe behalten sollen, in folgender Weise: Das Präparat wird bis zur vollständigen Durchtränkung in eine Lösung von 800 ccm Formaldehyd, 85 g Kaliumacetat und 45 g Kaliumnitrat in 4 l destilliertem Wasser eingelegt, in der das Gewebe entfärbt wird, da der rote Blutfarbstoff verschwindet. Zur Wiederherstellung der Farbe legt man das Präparat in eine Lösung von 80% absolutem Alkohol und 20% destilliertem Wasser und bewahrt es schließlich in einer Lösung von 2000 g Kaliumacetat, 3000 g Glycerin und 900 ccm destilliertem Wasser auf. Das Verfahren eignet sich besonders zur Konservierung von Fischen, Raupen, Würmern und Meeresorganismen.

Zur Konservierung von Leichenteilen verwendet man besser noch als Alkohol 10proz. Formalinlösung, die die Entstehung von Ptomeinen verhindert und die organischen Gifte konserviert, so daß ihr Vorhandensein für gerichtliche Zwecke nachgewiesen werden kann. Die Organe werden zur besseren Durchdringung vorher zweckmäßig mit Einschnitten versehen. **(A. Grigorjew, Med. u. öff. Sanitätswes. 1904, 79.)**

585. Zoologische Schauobjekte.

Andés, L. E. Das Konservieren von Tierbälgen, von Pflanzen und allen Natur- und Kunstprodukten, Wien u. Leipzig 1894. — Grotrian, R. Prakt. Anweisung zum Ausstopfen von Vögeln und Säugetieren, Leipzig 1886.

Das beste Konservierungsmittel zur Präparierung auszustopfender Häute und Bälge ist arsenigsaures Natron in konzentriert wässeriger Lösung. Man verwendet es in Form eines mit weißem Ton erhaltenen Breies. Es sei darauf verwiesen, daß die Arsenpräparierung von Tierfellen im höchsten Grade gesundheitsschädlich wirken kann, wenn die Felle in bewohnten Räumen aufgehängt werden. In einzelnen Fällen kam es zu ausgesprochenen Arsenvergiftungen. **(G. Kassner, Ber. d. d. pharm. Ges. 1918, 71.)**

Statt des Arseniks oder der Arsenikseife kann man zur Füllung und zum Ausstopfen von Vogelbälgen auch einen Brei aus Seifenpulver und einer alkoholischen Rohnaphthalinlösung verwenden. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1863, 142.)**

Zur Konservierung der Felle für zoologische Sammlungen bestreicht man sie innen mit Ölsäure, nach dem Eintrocknen mit einer Lösung von Quecksilberoxyd in Ölsäure und nach Verlauf einiger Stunden mit einer Lösung von etwas Eisenseife mit Ölsäure. Die so präparierten Felle nehmen eine lederartige Beschaffenheit an, bleiben dabei geschmeidig und widerstehen der Zerstörung. Die Eisenseife wird durch Zersetzung einer Lösung von ölsaurer Natronseife mit einer Lösung von Eisenchlorid dargestellt. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1863, 1520.)**

Zum Konservieren von Tierbälgen bedient man sich nach **F. Daum, Seifens.-Ztg. 1912, 1045** einer Lösung von 10 Tl. Pottasche, 5 Tl. Schellack, 10 Tl. gebranntem, pulverisiertem Kalk und 100 Tl. Marseiller Seife in 1000 Tl. Wasser. Der etwas abgekühlten Masse werden 100 Tl. arsenige Säure und 20 Tl. Campher zugesetzt.

Nach **Wicke, Dingl. Journ. 131, 319** eignet sich zur Konservierung von Tierbälgen besser noch wie die arsenige Säure ein dicker Brei von Kupfervitriolpulver und Wasser. Zweckmäßig ist es, dem Kupfervitriol ungefähr die doppelte Menge Alaun zuzusetzen, der dadurch, daß er mit organischen Geweben unlösliche Verbindungen eingeht, die Konservierungskraft des Kupfervitriols verstärkt.

Den besten Erfolg soll man jedoch nach **Dingl. Journ. 134, 320** mit einer Mischung von Arsenik, Sublimat und Essigsäure erzielen, die man in die Bälge oder Häute der auszustopfenden Tiere einstreicht.

In **Techn. Rundsch. 1913, 149** ist in kurzen Zügen das Verfahren der Präparierung von Tierschädeln geschildert.

Frösche oder Fische, die als Köder dienen sollen, tötet man nach **Techn. Rundsch. 1907, 508** zunächst durch Chloroform, spritzt zur Konservierung eine 2—3proz. Borsäurelösung in den Darmkanal und taucht die Tiere sofort in geschmolzenes Paraffin, dessen Schmelzpunkt durch Zusatz von flüssigem Paraffin auf 35—40° herabgesetzt wird. Zu demselben Zweck läßt sich auch

reiner Talg, der zwischen 40 und 50° schmilzt, verwenden. Vor dem Gebrauch werden die kühl aufbewahrten Köder durch Eintauchen in warmes Wasser oder Öl von der schützenden Umhüllung befreit.

In einer konzentrierten Lösung von Zinkvitriol (10 Tl. Wasser, 14 Tl. Zinkvitriol) hielt sich z. B. ein Haifischkopf 16 Jahre lang unverändert, so daß sogar noch der Geruch des frischen Seefisches wahrzunehmen war. Durch Einspritzen dieser Zinklösung in die Pulsadern von Kadavern oder Leichenteilen kann man diese wirksam mumifizieren.

Zur Konservierung von Fischen für Schauzwecke taucht man sie nach Entfernung der Eingeweide in eine Lösung von 20 Tl. Quecksilbersublimat in 100 Tl. Glycerin; nach zweitägigem Einlegen wird der Fisch aus der Flüssigkeit herausgenommen, an der Luft getrocknet, mit einem farblosen Firnis überzogen und an einem gegen Luftzug geschützten Orte abermals getrocknet. **(Dingl. Journ. 170, 160.)**

Zur Herstellung durchsichtiger anatomischer Präparate legt man die Objekte in ein dem jeweiligen Präparate im Mischungsverhältnis angepaßtes Gemenge von künstlichem Wintergrünöl mit dem Brechungsindex 1,534—1,538 und Benzylbenzoat (Index 1,568—1,570) ein; statt des letzteren kann auch das billigere Isosafrol mit dem Brechungsindex 1,577 verwendet werden. In diese Lösungen eingelegte Tierkörper (das Verfahren läßt sich übrigens auch auf pflanzliche Gewebe anwenden) zeigen dann nur die Knochen und Muskeln, während die Gefäße und Nerven, die man entsprechend färben kann, vollständig durchsichtig sind. Ein dem Brechungsindex vieler tierischer Gewebe entsprechendes Gemenge besteht aus einer Mischung von 3 Tl. Salicylsäuremethylester (Wintergrünöl) und 1 Tl. Benzylbenzoat. Die einzulegenden, zu durchtränkenden pflanzlichen und tierischen Körper werden vorteilhaft vor der Behandlung entwässert und entlüftet. **(D. R. P. 229 044.)**

Wenn man zoologische oder botanische Sammelobjekte für photographische Aufnahmen vorbereiten will, taucht man die Präparate in eine starke Anilinlösung; um Schnitte für mikroskopische Zwecke anzufertigen wird das Präparat in Formaldehyd eingelegt, der das Gewebe härtet. **(Pharm. Zentrh. 1910, 38.)**

Die Wirkungsweise zahlreicher konservierender Flüssigkeiten bei Herstellung anatomischer Präparate beschreibt **H. Goadby** in **Dingl. Journ. 127, 363.** Besonders gute Erfahrungen machte er mit einem Gemenge von Kochsalz, Alaun, Sublimat und kochendem Wasser allein oder in Verbindung mit Arsenik. Eine Arseniklösung ist übrigens auch geeignet, Raupen mit Erhaltung ihrer Farbe zu konservieren, wenigstens stellte **Goadby** ein solches Präparat her, das 12 Monate unverändert blieb.

Zur mumifikatorischen Konservierung kleiner, nicht ausstopfbarer Tiere und zur Herstellung anatomischer Präparate, härtet man die Körper zuerst mit Quecksilberchlorid, entwässert sie sodann mit Alkohol und tränkt sie nach Verdrängung des Alkohols durch einen flüchtigen Kohlenwasserstoff mit einem in warmem Zustande flüssigen, bei gewöhnlicher Temperatur festen Gemenge von Paraffin und hellem Harz (Colophonium citrinum). Auf diese Weise behalten die Objekte nicht nur ihre Form und Farbe, die sogar durch das Verfahren aufgefrischt wird, sondern die Muskeln von Fischen oder Amphibien zeigen nach der Behandlung eine milchigopake, halbtransparente Beschaffenheit, wie sie das Tier im lebenden Zustande zeigt. **(D. R. P. 281 806.)**

586. Dauerpräparate verschiedener Art.

Zur Herstellung makroskopischer Dauerpräparate von Produkten der organischen Natur tränkt man die Tier- oder Pflanzenkörper mit dicker Celluloid-, Celloidin-, Photoxylin- oder einer ähnlichen dickflüssigen Masse, die man nach der Erhärtung und Aufhellung mit dem Messer zurecht schneidet und mit einer dicken durchsichtigen Umhüllungsschicht von Celluloid, Harz oder Glas versieht. Das Verfahren kann auch mit Injektions-, Imprägnierungs- und Stückfärbemethoden kombiniert werden. **(D. R. P. 166 325.)**

Zur Herstellung makroskopischer Dauerpräparate bettet man die entwässerten Schauobjekte in eine Lösung von Nitrocellulose in Ätheralkohol, härtet des Objekt durch Verdampfen des Lösungsmittels vor und behandelt es im geschlossenen Gefäß mit einer Mischung von Chloroform- und Benzoldämpfen. Der nunmehr zum Teil verfestigte Block wird mit Benzol durchtränkt, dem man etwas absoluten Alkohol oder Chloroform zusetzt, worauf man evtl. vorhandene Gasbläschen evakuiert und den harten Block zu dauernder Aufbewahrung in eine farblose Flüssigkeit (Benzol-, Xylol-, Toluol-, Phenolgemische) mit dem Brechungsindex 1,35—1,65 einlegt. Diese Kohlenwasserstoff- bzw. Phenolgemische bieten gegenüber den früher bekannten Verfahren den Vorteil, daß die Nitrocellulose in einigen Stunden aufgehellt werden kann, während sonst die Aufhellung lange Zeit dauerte und überdies die Nitrocellulose nicht farblos blieb, sondern sich nachträglich färbte. **(D. R. P. 279 699.)**

Über die Konservierung tierischer Substanzen mit Beibehaltung ihrer natürlichen Farbe durch abwechselnde Behandlung mit Lösungen von Steinsalz, Alaun, Ätzsublimat und weißem Arsenik siehe **Dingl. Journ. 127, 363.**

Zum Konservieren natürlicher Blumen, Blätter, Schmetterlinge usw. überstreicht man die Objekte nach **D. R. P. 258 904** auf der Rückseite mit einer konzentrierten Lösung gleicher Teile Gelatine und Ricinusöl neben Glycerin in der Menge von 25% des Ricinusöles. Nachträglich setzt man noch kohlensaure Magnesia und etwas venezianischen Terpentin zu und verdünnt

je nach der Art der Pflanzen mit mehr oder weniger Wasser. Die Stücke werden dann getrocknet und behalten so ihre Form.

Um Schmetterlingsflügeln den Farbenschmelz zu erhalten und sie zur Verwendung für Dekorationszwecke auch färben zu können, werden sie nach **D. R. P. 198 189** in eine mit Ölfarben gefärbte Benzinkautschuklösung getaucht und getrocknet, worauf sie bemalt, vergoldet, versilbert oder lackiert werden können.

Zur Konservierung von Pilzen oder Schwämmen für Sammlungen taucht man sie nach **Dingl. Journ. 127, 159** ein- oder zweimal in eine Kollodiumlösung oder in eine Auflösung von Kautschuk in Chloroform.

Über Konservierung von Pflanzen und Tierstoffen durch Trocknen unter Zuhilfenahme von flüssiger Luft siehe **F. P. 448 534.**

Zum Konservieren von Gebäckscheiben und luftempfindlichen pulverförmigen Stoffen für Anschauungszwecke bringt man das Material zwischen zwei Glasscheiben in ein kopierrahmenartiges Gestell und umgießt die überragenden Teile der Glasplatten mit einer rasch erstarrenden, in das Objekt demnach nicht eindringenden Masse. Die Proben sollen sich nach diesem Verfahren jahrelang unverändert halten. **(D. R. P. 297 856.)**

Die häufig zum Konservieren von Blumen, Blättern, Vogelbälgen oder Häuten verwendeten Tonerdesalze zerstören oder verändern die Oberfläche der Körper, machen sie hart und undurchdringlich und verhindern die Fäulnis des Materials nicht in genügender Weise. Man trägt daher die Tonerdesalze in geschmolzenen Schwefel oder in geschmolzene, indifferente Salze (Na- oder Mg-Sulfat) ein, mahlt das Produkt dann und verwendet es zur Konservierung oder auch als Mittel zur Vertilgung pflanzlicher oder tierischer Kleinlebewesen. **(D. R. P. Anm. Sch. 39 666, Kl. 45 l.)**

Mikroskopische Präparate kann man in einer nahezu konzentrierten Kaliumacetatlösung aufbewahren. Da die Flüssigkeit weder austrocknet noch krystallisiert, so kann man die Präparate auch ohne Verschluß längere Zeit liegenlassen. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1871, 624.)**

Staubbekämpfung.

587. Straßenbehandlung.

Andés, L. E., Die Beseitigung des Staubes. Wien 1908. — Wied, L., Der Straßenstaub und seine Bekämpfung. Basel 1911. — Loewe, F., Die Bekämpfung des Straßenstaubes. Wiesbaden 1910. — Bernhardt, F., Untersuchungen über die Ursachen der Bildung des Staubes auf Steinschlagstraßen und über die Versuche zu seiner Bekämpfung. Dissertation, Polytechnikum Berlin.

Über staubfreie Straße siehe **J. Übel, Baumaterialienkunde 1905, Heft 16, 20 u. 21.**

Die Bekämpfung des Straßenstaubes behandelt auch die ausführliche Arbeit von **F. Loewe** in **Bayer. Ind.- u. Gew.Bl. 1911, 200.**

Über Mittel zur Bekämpfung der Staubplage (Kiton, Westrumit, Antistoff und Standutin, Antistaubit, Rustomit, Sprengelit, Bronil, Resil, Frotil, Perolin, Verrin usw.) siehe **A. Beythien, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1910, 189,** ferner **Nixon, Chem.-Ztg. Rep. 1911, 285.**

Die Behandlung von Straßenoberflächen muß mit Substanzen erfolgen, die fähig sind, den vorhandenen und hinzukommenden Staub zu ergreifen und festzuhalten und weiter mit Bindemitteln, die die vom Straßenmaterial selbst herrührende Staubbindung verhindern. Für diesen Zweck eignen sich verschiedene Arten von Erdöl-, Asphalt- und Teerprodukten. Die Straßenbesprengung mit Lösungen wasseranziehender Salze (Chlorcalcium- und Chlormagnesiumlösung, z. B. Rustomit) wird, seit diese Salze als Abfallprodukte in gewaltigen Mengen zu billigen Preisen zur Verfügung stehen, in größerem Maßstabe ausgeführt. Der Nachteil dieser Methode besteht in der leichten Auswaschbarkeit der Salze durch den Regen und andererseits in der Bildung scharfen, salzhaltigen Staubes bei trockener Witterung. Die allerdings teuere Behandlung der Straßen mit Teerölen, Rohpetroleum u. dgl. ist daher vorzuziehen.

Über die Verwendung von Steinkohlenteer zur Oberflächenteerung bestehender und zur Herstellung neuer Straßen aus vorher geteertem Baumaterial in England siehe **Fr. Schäfer, J. f. Gasbel. 1907, 1042.** Vgl. die Verwendung von Gasteer für die Straßenteerung nach **F. Fischer** in **Österr. Zeitschr. f. Gasfachm. 52, 487.**

Siehe ferner z. B. das Verfahren zur Teerung von Steinen oder anderen kalten Straßenbaustoffen nach **D. R. P. 271 935** und **[267].**

Über Innen- und Oberflächenteerung für Straßen und die Anwendung des Staubbindemittels Apokonin siehe **Am Ende, Umschau 19, 93.** Vgl, auch das von **M. J. Vinsonneau** angegebene Straßenteerungsverfahren in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1055.**

Nach **D. R. P. 247 417** erhalten gewisse Seifen durch Zusatz von Montanwachs oder Montansäuren die Fähigkeit, bis zu 200% Rohöl aufzunehmen; die Masse eignet sich dann als Lack- und Farbenentfernungsmittel wie auch in der nötigen Verdünnung zur Straßenbesprengung.

Westrumit ist nach **Übel, S. 48,** ein Gemenge von schwerflüchtigem Roherdöl mit Kaliseife und freiem Ammoniak. Das Staubbindemittel „Kiton“ besteht aus 60% schwerflüssigem Teer, 10% Ton und 30% Wasser.

In **Gesundheitsing. 1910, 504** u. **505** und **1911, 15** wird unter anderem empfohlen, Straßen dadurch zu entstauben, daß man sie mit trockenem Chlorcalcium bestreut. Dieses zerfließt dadurch, daß es langsam Wasser anzieht und bindet so den Staub besser, als wenn man Chlorcalciumlösungen benützt, die schnell in den Boden eindringen.

Ephygrit ist nach **Seifens.-Ztg. 1911, 486** ein bei —10° nicht gefrierendes Staubbindemittel, das aus Chlormagnesium und Stärke besteht und in 10—20proz. Lösung als Straßensprengmittel verwendet wird.

Die Anwendung von Calciumchloridlösung zur Straßenbesprengung wird schon im **Polyt. Zentr.-Bl. 1870, 856** als längst bekanntes Mittel zur Staubbekämpfung erwähnt.

Über Verwendung des Zellpechs zur Straßenstaubbekämpfung („Dusterit") siehe **Aufhäuser** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, Nr. 2.**

588. Ölfreie Staubtilgungsmittel. — Scheuer und Putztücher.

Nach **D. R. P. 158 244** wird ein Staubtilgungsmittel hergestellt durch Tränken von Cellulose oder fein gemahlenem Holzmehl mit Lösungen von Chlormagnesium, Chlorcalcium oder anderen neutralen, hyggroskopischen Laugen, worauf man noch helle, das Imprägniermittel bindende und die Masse füllende Stoffe wie Ton, Gips, Kreide u. dgl. zusetzt. Zu demselben Zweck werden auch in Chlormagnesiumlauge aufgequollene Pflanzenschleime oder Stärke verwendet, z. B. in der Weise, daß man 70—72 Tl. 30—32grädige Chlormagnesiumlösung in der 2—4 Tl. Stärke aufgequollen sind, mit 36 Tl. Holzmehl und 15—18 Tl. Füll- oder Beschwerungsmitteln verknetet.

Nach **Schweiz. P. 50 079** werden Feuchtigkeit aufsaugende Stoffe erhalten durch Pressen von Torf oder Holzmehl mit einem arabinsäurereichen Klebstoff.

Zur Herstellung eines staubbindenden Fußbodenanstriches verdünnt man eine gequellte und dann abgekochte Masse aus 1 Tl. Carragheenmoos in 5 Tl. Wasser zu einer dicklichen Flüssigkeit, die man filtriert, worauf man eine Lösung von 3 Tl. Calciumchlorid in 1 Tl. Wasser zusetzt. **(D. R. P. 324 496.)**

Zwischen den hygroskopischen Chloriden und den öligen Stoffen steht das Staubbindemittel Akonia, eine Mischung von Calciumchlorid, Sulfitablauge, Harz und Pech. **(Chem. Zentr.-Bl. 1919, Bd. IV 689).**

Der beste Rohstoff für die Herstellung von Scheuertüchern ist reiner Baumwollabfall; wegen ihrer Härte weniger geeignet, aber doch brauchbar sind Bastfasern, unverwendbar Papiergewebe. **(H. Alt, Text.-Forschg. 1, 79.)**

Zur Fixierung flüssiger Desinfektionsmittel auf Geweben, also zur Herstellung von antiseptischen Umhüllungen oder Wischtüchern, kocht man den Stoff zur Lockerung des Gefüges in einer Seifenlösung, trocknet und imprägniert das Gewebe sodann mit einer auf ihm erzeugten Metallseife aus Zinkchloridlauge und Kresol, Phenol oder ähnlichen Stoffen. Das Tuch wird nach der Tränkung leicht ausgedrückt und so weit getrocknet, daß es sich feucht anfühlt. **(D. R. P. 101 756.)**

Zur Herstellung feuchtbleibender, antiseptisch wirkender Tücher imprägniert man sie mit einer Aufkochung von 100 g Leinsamenmehl in 3 l heißem Wasser, der man eine gesondert bereitete schleimige Lösung von 60 g Thymol und 150 g Glycerin in 400 g Wasser zusetzt. Die Gewebe bleiben wochenlang feucht und üben keine schädliche Einwirkung auf die polierte Holz- oder Metallfläche aus, zu deren desinfizierender Reinigung die Tücher bestimmt sind. **(D. R. P. 157 133.)**

Zur Herstellung eines staubaufnehmenden Wischtuches wird dieses nach **D. R. P. 197 889** mit Kalkseife imprägniert.

Nach **Andés, S. 308,** kann man mit demselben Erfolg nicht appretierte Gewebe auch mit Glycerin oder mit einer Benzin-Mineralöllösung oder mit einem Gemisch von 20 Tl. amerikanischem Spindelöl (0,890), 2 Tl. amerikanischem Terpentinöl und 4 Tl. Spiritus imprägnieren.

Zum Appretieren der Wisch- und Staubtücher, die in billiger Qualität aus gebleichter baumwollener Kette und ungebleichtem Schuß bestehen, verwendet man eine Schlichte aus Kartoffelstärke bzw. schwerere Schlichten aus einem Diastasepräparat mit Dextrin oder isländischem Moos, der man zur Erhöhung der Geschmeidigkeit Talg, Glycerin und Seife, zur Gewichtsvermehrung Kaolin, Bitter- und Glaubersalz und zur Konservierung Kupfersilicat, Formaldehyd, Borax usw. zusetzt. Nähere Angaben speziell über den mechanischen Teil der Appretur und ihre Ausführung finden sich in **Monatsschr. f. Textilind. 1917, 43.**

589. Staubbindeöle. — Turn-, Tanz-, Rollbahnböden.

Im allgemeinen zieht man die staubbindenden Öle den Salzlösungen vor und gebraucht letztere nur, wenn durch die Ölung des Bodens eine zu starke Glättung hervorgerufen würde. Diese staubbindenden Öle bestehen zumeist aus Emulsionen von Pflanzen- oder Teerölen mit Lauge oder Seife und werden als solche, ohne Zusatz von Zucker oder anorganischen Salzen verwendet, da letztere die Wirkung der Seifenemulsion herabsetzen.

Bei den staubbindenden Ölen unterscheidet man zwei Klassen der Produkte, je nachdem, ob verseifte oder emulsionierte Präparate oder Mineral-, Paraffin- oder Teeröle vorliegen, die an und für sich eine geringe Trockenfähigkeit besitzen. Von diesen staubbindenden Ölen völlig verschieden sind natürlich solche, die die teuren Fußbodenlacke als billigerer Anstrich ersetzen sollen. Diese Produkte sollten, um Verwechslungen zu vermeiden, überhaupt nicht als Öle bezeichnet werden, da die in ihnen enthaltenen Farben das Wesentliche, evtl. vorhandene Öle jedoch nur die Bindemittel sind. Fußbodenlacköle gewinnt man im allgemeinen durch Verarbeitung von Harz und Öl bei evtl. Zusatz von Sikkativ mit Terpentinöl oder Benzin. Über diese Produkte siehe **Bd. II [13]**.

Am besten eignen sich zur Herstellung der staubbindenden Fußbodenöle, besonders in Hinblick auf ihre Verwendung in Buchdruckereien und Schriftgießereien, die Mineralöle, die bei 20° eine Viscosität von 30—40 (Wasser gleich 1) haben und im Verlauf einiger Wochen keine klebrigen Abscheidungen geben sollen. Man trägt das Öl auf Holzböden alle 8 Wochen, bei Linoleumbelag alle 2 Wochen auf, entfernt den Überschuß mit einem trockenen Tuch und bewirkt die tägliche Reinigung des Bodens durch Ausfegen mit einem harten Besen, während man feuchtes Aufwischen, das keine Vorteile bringt, vermeidet und dafür zeitweilig gründlich mit Seife und Soda reinigt. **(R. Heise, Gesundheitsamt 1909, 93.)**

Die Mineralöle, jedoch nur die leichtflüssigen Sorten, deren Viscosität bei 50° nicht über 1,5 geht, sind jedenfalls als Fußbodenöle gut brauchbar. Ein Zusatz von fettem Öl ist zwecklos und schädlich, da sich dann unter Entmischung harte Krusten auf dem Fußboden bilden. Am geeignetsten ist hellgelbes, geruchloses, nicht fluorescierendes, amerikanisches Mineralöl (0,885) vom Entflammungspunkt 155° und dem Brennpunkt 180°. **(A. Künkler, Seifens.-Ztg. 28, 939.)**

In **Farbe und Lack 1912, 318** finden sich einige Vorschriften zur Herstellung wasserlöslicher und wasserunlöslicher Stauböle. Sie müssen die Eigenschaft haben möglichst tief in die Holzfaser einzudringen, geruchlos und leichtflüssig zu sein, schwer einzutrocknen, sie dürfen ferner keinen zu niedrigen Flamm- und Brennpunkt besitzen. Die wasserlöslichen Stauböle sind Gemenge emulgierter Mineralöle und organischer Ölsäuren. Zur Herstellung eines unlöslichen Stauböles entscheint man 100 Tl. amerikanisches Spindelöl (0,885 spez. Gewicht) mit 9 Tl. Nitronaphthalin bei 80°, filtriert und verrührt das Filtrat mit 10 Tl. weißem Vaselinöl und etwas Mirbanöl. Häufiger verwendet werden wasserlösliche Stauböle, die man beispielsweise aus einem Gemenge von 200 Tl. obigen Mineralöles, 20 Tl. raffiniertem Harzöl, 20 Tl. Destillatolein und 7,5 Tl. 38grädiger Ätznatronlauge mit denaturiertem Spiritus erhält. Man rührt bis das Öl blank ist und mit Wasser auch bei längerem Stehen keine Öltröpfchen abscheidet. Zum Schluß kann man noch etwas Formaldehyd zusetzen und verwendet das Stauböl dann in der Art, daß man dem Scheuerwasser 10—5% des Öles zusetzt. Allerdings haben diese Öle den Nachteil, daß die Fußböden, wenn viel Staub vorhanden ist, nach einiger Zeit schmierig werden, man hat daher als staubbindendes Mittel auch mit Erfolg Lösungen von Paraffin verwendet. **(S. 326.)** Vgl. **F. C. Krist** in **Seifens.-Ztg. 1913, 879.**

Nach **D. R. P. 118 992** stellt man ein Staubbindemittel in Form eines Kehrpulvers her durch Vermischen von 12 Tl. Vulkanöl mit 88 Tl. Portlandzement unter Hinzufügung von etwas Mirbanöl zur Verbesserung des Geruches. Nach **D. R. P. 139 475** kann man das Vulkanöl durch weniger konsistente viscosere Öle verschiedener Herkunft ersetzen.

Nach **D. R. P. 143 620** wird die Staubentwicklung in geschlossenen Räumen, auf Bahnhöfen usw. verhindert durch Besprengen mit wässerigen Lösungen der durch Alkalien wasserlöslich gemachten Öle, Fette, Harze usw.; nachträglich werden diese auf den Boden gebrachten Emulsionen durch abermaliges Besprengen mit Lösungen von Erdalkali- oder Metallsalzen u. dgl. fixiert.

Nach **D. R. P. 163 288** imprägniert man zur Herstellung eines Staubbindemittels Holzmehl mit einem nicht hygroskopischen, den Staub leicht bindenden Öle, während man nach **D. R. P. 206 885** eine vermahlene Mischung von 75 Tl. Fichtennadeln, 12,5 Tl. Bimsstein und 12,5 Tl. Tannenholz, der man zur Erhöhung der Wirkung noch staubbindende Öle zusetzt, als Kehrpulver benützt.

Zur Herstellung eines Staubbindemittels mit reinigender Wirkung imprägniert man zerkleinerte Steinnuß, die so porös ist wie Holzmehl und so scharfkörnig wie Sand mit Öl. Das Kehrmittel kann nach dem Gebrauch als Düngestoff Verwendung finden. **(D. R. P. 235 593.)**

Oder man behandelt cellulosehaltiges Material mit Salzsäure, rohem Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, geringen Mengen Formaldehyd und einem Eisensalz und mischt es dann mit zerkleinerten ölhaltigen Pflanzenteilen, um so ebenfalls ein desinfizierendes Staubbindemittel zu erhalten. **(D. R. P. 241 394.)**

Ein staubbindendes Kehr- und Reinigungsmittel besteht nach **D. R. P. 250 094** aus geschroteten oder gepulverten, ölhaltigen Ölfruchtschalen, denen man bei Verwendung des Mittels zur Linoleumreinigung **(Bd. II [451])** noch ein wasserlösliches Seifenpräparat (Bohröl) zusetzt. Das Material ist nach dem Gebrauch noch als staubsaugendes Kehrmittel und schließlich als Brenn- oder Feueranzündmaterial **(Bd. IV [364 ff.])** verwendbar.

Nach **D. R. P. 272 146** erhält man nicht ätzende, kaum riechende Fußbodenreinigungsmittel durch Zusatz von 4% Saponin, gelöst in Spiritusnachlauf, zu Mineralölen vom spez. Gewicht 0,85—0,90. Das Präparat greift Linoleum gar nicht an und kommt daher als desinfizierendes Fußbodenreinigungsmittel für Krankenhäuser, Warenhäuser usw. in Betracht, wo dieser Fußbodenbelag Anwendung gefunden hat.

Nach **E. P. 23 468/1910** lassen sich Asphalt, Pecharten, Paraffin, Wachsarten oder die Mischungen dieser Körper leicht emulgieren, wenn man ihnen Naphthensäuren oder naphthensaure Salze mit oder ohne verseifende Verbindungen zusetzt. Die so erhaltenen Produkte sollen zum Entstauben von Wegen oder als Kehrpulver dienen.

Über Herstellung asphaltartiger als Staubbinde- und Imprägnierungsmittel verwendbarer Massen siehe **D. R. P. 267 126** und **267 963.**

Nach **E. P. 5519/1910** wird eine staubbindende Masse für Rollschuhbahnen durch Mischen verschiedener Harze mit Campher, Borsäure, Borax und Permanganat erhalten.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 1347** wird ein Streupulver für Turn- und Tanzsäle hergestellt aus 80—95% Talkum, 5—20% Paraffin und Zusatz einer passenden Erdfarbe.

In D. R. P. 267 506 wird empfohlen bei Herstellung von Schlittschuh- oder Rodelbahnen aus krystallisierten Salzen, das die Hygroskopizität der Salzmasse behebende, wasseranziehende Mittel nicht der Salzmasse selbst beizumischen, sondern durch eine saugfähige Einlage von ihr zu trennen.

Entfärbungsmittel.

590. Bleicherden, Wirkung, Arten, Kunstprodukte.

Über die Beurteilung der Entfärbungskraft einiger als Entfärber angewandter Mineralgele vom kolloidalen Standpunkt und über die Feststellung dieser Entfärbungskraft durch Titration des Entfärbers mit einem besonderen öllöslichen roten Farbstoff berichtet **E. Pyhälä, Z. f. Kolloide, 10, 80.**

Untersuchungen von **P. Rohland** ergaben als Ursache der entfärbenden Wirkung von kolloidalem Ton, Entfärbungspulvern, aktiver Kohle usw. eine Adsorptionswirkung der Stoffe gegenüber Farben, und zwar werden nur Farbstoffe adsorbiert, die kompliziert zusammengesetzt sind und zugleich härtende Eigenschaften haben. Innerhalb der Farbstoffgruppen zeigen sich insofern große Unterschiede, als z. B. zur Adsorption der gleichen Farbstoffmenge bei Metanilgelb die sechsfache Menge des gleichen kolloidveranlagten Silicates nötig ist, wie bei Anilinblau und Malachitgrün. Die adsorbierten Farbstoffe haften dann so fest an den Kolloiden, daß sie weder durch heißes Wasser noch durch Alkohol entfernt werden können. **(Farbenztg. 19, 2473.)** Vgl. die Färbung der Papierfüllmittel mit Teerfarbstoffen, **Bd. II [147].**

M. A. Rakusin vergleicht hingegen die entfärbende Wirkung der bleichenden und aktiven Kohlen mit jener der Katalysatoren **(Bd. I [378])** und Enzyme **(Bd. IV [590]);** er stützt diese Anschauung u. a. auf die Tatsache, daß bei Anwendung z. B. des Floridins (siehe unten) die Menge der von diesem Bleichpräparat zurückgehaltenen Farbstoffe proportional mit der Adsorptionsdauer wächst. **(Petroleum 1922, 798.)**

Auf anderer Grundlage beruht die Entfärbung mit Metallsalzen insofern, als hier der rein chemische Vorgang der Lackbildung vor sich geht. So verrührt man z. B. Zuckerlösungen, um sie zu reinigen und zu entfärben, mit oxalsaurem Zinn, das die farbsauren Kalksalze zerlegt, wodurch einerseits oxalsaurer Kalk, und andererseits Zinnhydroxyd in unlöslicher Form ausfallen und letzteres mit den organischen Farbstoffen die Farblacke bildet. Nach dem Zusatzpatent verwendet man eine Mischung von oxalsaurem Zinnoxyd mit Knochenkohle oder setzt beide nacheinander der zu entfärbenden Flüssigkeit zu. In der Wärme (etwa 50°) erfolgt dann schnell die Abscheidung grober Flocken, die bei 75° leicht filtriert werden können. **(D. R. P. 257 079** und **265 030.)**

Bolus, den man suspendiert in der zwanzigfachen Menge Wasser mit 2% Kupferoxyd überzieht, eignet sich dazu, um kleine Stoffmengen, z. B. Schwefelwasserstoff, aus Flüssigkeiten restlos zu entfernen. **(D. R. P. 335 303.)**

Die ersten Angaben über die Verwendung der Walkerde als Klärmittel für Honig, Fischtran usw. brachte **J. Philipps** im **Archiv d. Pharm. 196, 193.** Vgl. die Angaben von **H. Hecht** in **Tonind.-Ztg. 40, 221.**

Eine Beschreibung der Wirkungsweise der Fullererde und ihrer Verwendung findet sich in **Techn. Rundsch. 1908, 106.** — Vgl. **[366].**

Im **Chem. Zentr.-Bl. 1908, 1583** findet sich eine Arbeit von **E. Gräfe** über Entfärben von Fetten mit besonderer Berücksichtigung der deutschen Fullererde. Dieses in Schlesien gefundene Produkt stellt ein hellgraues Pulver dar, das in vorgetrocknetem Zustande etwa 3—5% Wasser enthält und daher vor der Verwendung zweckmäßig bei 300—400° getrocknet wird. Die zu entfärbenden Öle brauchen, je nach der Abstammung und Natur der Erde, 1—2%, während Erdwachs, trotz der Vorbehandlung mit Säure, bis zu 50 und mehr Prozent der Bleicherde bedarf. Man mischt etwa 10 Minuten bei 70—80°, filtriert und arbeitet auf wie üblich.

Über die günstigen Resultate, die man bei der Ölbleichung mit 4—5% Tonsil (etwa einstündiges Erhitzen auf 100°) erzielt, siehe **F. Fritz, Seifens.-Ztg. 1913, 962.** (Tonsil ist Moosburger Kieselerde.)

Über amerikanische Fullererde, deren großer Kolloidgehalt ihr besonders hohes Bleich- und starkes Adsorptionsvermögen für basische Farben verleiht, über ihre Gewinnung, Verarbeitung, Acidität, ferner die Art der Bleichung verschiedener Öle und die Regenerierung der ge-

brauchten Bleicherde siehe die Abhandlung in **Seifenfabr. 35, 258, 281 u. 303.** — Über ihre Gewinnung s. **Chem.-Ztg. 1922, 40.**

Nach **C. L. Parsons** eignet sich die amerikanische Fullererde zum Klären von Ölen und Fetten zum Teil besser als die englische, doch muß sie, da sie sauer reagiert, bei Anwendung auf rohes Baumwollsamenöl zunächst mit Alkali behandelt werden. Zur Regenerierung der benutzten Erde behandelt man sie mit Benzol, Alkohol und einer kleinen Menge Säure. Nach Ansicht des Verfassers ließe sich die Fullererde wegen ihrer Eigenschaft basische Farbstoffe aus wässerigen oder aus Öllösungen zu extrahieren, zur Herstellung von Pigmenten verwerten. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 187.**)

Die Wirksamkeit der Fullererde beruht auf ihrem Gehalt an einer Reihe hydratischer Aluminiumsilicate, die chemisch von einander differieren, jedoch physikalisch dadurch übereinstimmen, daß sie amorphe kolloidale Struktur besitzen. Diese kolloidalen Silicate nehmen organische Farbstoffe auf und fixieren sie, doch wird diese Eigenschaft zerstört oder gemindert, wenn man die Erde bei der folgenden Regeneration auf eine Temperatur von über 130° erhitzt. (S. dagegen u.) (**J. P. Porter,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 2190.**)

Zum Bleichen von Fetten empfiehlt **Hirzel, Chem. Rev. 1904, 116,** die Floridableicherde, (Floridin) ein Silicat, das 56,53% Kieselsäure, 11,57% Tonerde, 6,29% Magnesia, 3,32% Eisenoxyd, 3,06% Calciumoxyd, 17,95% Wasser und 1,28% Alkali enthält.

Die frisch eine feuchte lehmige Masse darstellende Floridawalkerde verliert beim Trocknen 50% an Gewicht und kommt dann mit einem Wassergehalt von immer noch 15—18% als weißes oder gelbliches Pulver in den Handel. Zur völligen Entwässerung erhitzt man die Erde in besonderen Apparaten auf 300—500°, um sie in voller Wirksamkeit zu erhalten. (S. dagegen oben.) Die nötige Menge der Erde und die passende Temperatur sind für das betreffende Öl durch Vorversuche zu ermitteln, auch empfiehlt es sich, das Öl zuerst durch gröbere Erde zu filtrieren, dann mit feiner Erde zu mischen und auszupressen. Die Erde wird durch Extraktionsmittel von dem zurückgehaltenen Öl befreit, und durch Erhitzen auf 400—500° wieder gebrauchsfertig gemacht. In **Oil a. Colourmans Journ. 28, 751** ist direkt gesagt, daß die Bleicherde beim Erhitzen auf nur 120° weniger wirksam ist, während andererseits feststeht, daß Kieselerde durch Erhitzen auf höherer Temperatur ihre Wirksamkeit einbüßt. Die Ursache der Bleichwirkung ist demnach bei beiden Stoffen verschieden (s. o. die Theorie).

Über die Eigenschaften der japanischen, wachsartigen, bröcklichen Kambaraerde und ihre bleichende Wirkung auf Öle, die durch Luft, Wasserstoff oder Kohlendioxyd nicht beeinflußt und durch Erhitzen auf 100—150° erhöht wird, während ihr Wassergehalt, ebenso Alkalien und Mineralsäuren mit Ausnahme von Phosphorsäure die bleichende Wirkung stark herabsetzen, siehe **S. Ueno, Seifens.-Ztg. 42, 783, 802, 826.** Vgl. **K. Kobayaski,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 594.**

Dieses, auch als „saure Erde“ bezeichnete, zu etwa 80% aus Aluminiumsilicat bestehende Naturprodukt eignet sich nach **Chem.-Ztg. Rep. 1913, 304** in noch höherem Maße als die Fullererde zur Entfärbung von Mineralölen.

Ein ähnliches Bleicherdematerial, das sich auch in der Glas-, Tonwaren-, Kautschuk-, Linoleumindustrie usw. verwenden läßt, und auch feste, harte, dichte und hitzebeständige Ziegel liefert, kommt unter dem Namen Myrtox in den Handel und besteht aus einem englischen Schiefer von der Zusammensetzung: 60,66 SiO_2; 20,36 Al_2O_3; 8,26 Fe_2O_3; 0,96 CaO; 2,10 MgO; 1,41 K_2O; 3,08 Na_2O; 3,17 CO_2 und H_2O. (**Zentr.-Bl. 1920, II, 487.**)

Zur Herstellung von künstlichen Bleicherden behandelt man feinzerteilte Silicatgesteine bzw. kieselsäurereiche Erden längere Zeit mit 10proz. Schwefelsäure bei 80—100°, neutralisiert heiß mit Ammoniak, arbeitet die Flüssigkeit auf Ammoniumsulfat auf und erhält bei Anwendung z. B. eines tonigen Silicates, das aus 3,25% Natronfeldspat, 1,71% Kalifeldspat, 33,89% Quarz und 11,75% Tonsubstanz bestand, ein Material von besonders hoher bleichender Wirkung auf Öle oder Fette. (**D. R. P. 305 452.**)

In **Farbenztg. 20, 879** berichtet **Steinau** über Silitonit, eine derartige künstliche Bleicherde, deren Bleichwirkung jene der Fullererden um das Zwei- bis Dreifache übertrifft, die zudem eine wesentlich geringere Saugfähigkeit aufweist und von der für mittlere Bleiche 4—5% genügen, während bei Anwendung von 9—10% ein Leinöl gewonnen wird, das den weitestgehenden Ansprüchen genügt. Die Bleichkosten mit Silitonit stellen sich auf 1—2 Mark (Goldwert) für 100 kg Leinöl.

591. Animalische Aktivkohle.

Deutschl. Knochen-(Tier-)Kohle (-asche) $^1/_2$ 1914 E.: 25 777; A.: 22 611 dz.

Über das Adsorptions- und Entfärbungsvermögen der Knochenkohle und ihre Belebung speziell hinsichtlich der Verwendung des Spodiums zur Zuckersaftklärung siehe **J. Laybl, Zeitschr. f. Zuckerind. Böhm. 43, 348, 406, 455.**

Zur Frage der Bewertung von Entfärbungskohlen äußert sich **E. Spörry** in **Chem.-Ztg. 1923, 203.**

Die durch Kohlen bewirkten Entfärbungs- und Adsorptionserscheinungen sind physikalische Vorgänge, die durch Reaktionen zwischen den zu entfärbenden Stoffen und den Bestandteilen der Kohle auch chemisch beeinflußt werden können. Chemisch reine Kohle wirkt nur physikalisch.

Nach Untersuchungen von **E. Knecht** ist jedoch die Entfärbungskraft der Kohle auf chemische und auf mechanische Kräfte zurückzuführen, wobei der Stickstoffgehalt der Kohle maßgebend ist für ihre Absorptionskraft hinsichtlich sauerer Farbstoffe, nicht aber basischer Farbstoffe. Der Sauerstoffgehalt der Kohle bedingt ihre Aufnahmefähigkeit für Methylenblau. **(Zentr.-Bl. 1920, IV, 468.)**

Von den verschiedenen untersuchten Kohlen aus Knochen, Fleischabfällen, Pflanzen, Blut, Schwammabfällen, Holz usw. zeigt Tierkohle die größte, Schwammkohle die geringste Adsorptionsfähigkeit, wobei weiter die adsorbierende Wirkung einer und derselben Kohle gegenüber derselben Substanz in erster Linie von der Art des Lösungsmittels und seiner Konzentration und nur in geringem Maße von der Temperatur abhängig ist. **(Rosenthaler, 78. Naturforschertag, Stuttgart 1906.)**

Die Anwendung von Entfärbungskohlen verschiedenen Ursprunges allein oder in wechselseitiger Mischung nach bestimmten Verhältnissen ist in **D. R. P. 321 766** und in **Norw. P. 31 261** (Ref. in **Chem.-Ztg. Rep. 1921, 45)** beschrieben.

Es sei erwähnt, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit adsorbierender Körper, z. B. des Kohlenpulvers, mit der Geschwindigkeit, mit der die Reagenzien miteinander verrührt werden, erheblich zunimmt. **(O. Arendt, Kolloidz., Beihefte 7, 212.)**

Setzt man den Entfärbungswert von ohne Vorbehandlung auf 900° erhitzter Bagassekohle gleich 60% einer hochwertigen Vergleichskohle, so steigt dieser Wert, wenn man das Material mit Natronlauge kocht, auf 86%, und wenn man nachträglich mit Salzsäure auskocht, auf 170%. Diese Kohle eignet sich dann nicht nur zur üblichen Entfärbung organischer Substanzen, sondern auch zur Adsorbierung des Eisens aus gelb gefärbter Salzsäure. **(Chem.-Ztg. Rep. 1922, 272.)**

Eine Zusammenstellung der Patente über Herstellung aktiver Kohle von **J. Halen** findet sich in **Kunstst. 9, 23.**

Die Apparate zur Ausführung der Knochenverkohlung beschreibt **G. Illert** in **Chem. Apparatur 1922, 85** u. **102.**

Zur Herstellung eines sehr wirksamen Entfärbungspräparates tränkt man Bimssteinstücke mit frischem geschlagenen Ochsenblut unter Druck, und verkohlt es durch Erhitzen der Stücke unter Luftabschluß. Vor dem Gebrauch entzieht man dem Präparat die löslichen Salze durch Extraktion mit Wasser. **(Dingl. Journ. 214, 258.)**

Eine zum Entfärben von Flüssigkeiten sehr wirksame Tierkohle wird auf folgende Weise erhalten: Horndrehspäne werden mit einer Lösung von kohlensaurem Kali gemengt (1 Tl. kohlensaures Kali, 3 Tl. Wasser) und damit einige Tage in der Wärme digeriert, worauf man das Gemenge eintrocknet und hierauf verkohlt. **(Polyt. Notizbl. 1850, Nr. 2.)**

Zur Herstellung von Kohlefiltern formt man pulverige Gemenge von 60 (10) Tl. Koks, 20 (30) Tl. Knochenkohle, 10 (20) Tl. Holzkohe und 10 Tl. Pfeifenton bzw. 40 Tl. Asbest mit Melasse, brennt die Körper bei Luftabschluß in Muffeln, extrahiert mineralische Fremdstoffe mit Salzsäure, dann mit Wasser, brennt die Formlinge abermals bei dunkler Rotglut und bearbeitet sie auf der Drehbank. Zum Zusammenkitten einzelner Stücke verwendet man einen Brei aus Drehspanabfällen und Raffinadesirup. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1867, 200.)**

Zur Gewinnung reiner Tierkohle kann man nach **J. Pardeller** in der Weise verfahren, daß man minderwertige Spodiumabfälle verarbeitet und gleichzeitig chemisch reines Kalkmagnesiumorthophosphat gewinnt, das dann weiter zur Herstellung von hygienischen Speisenährsalzen dienen kann. In **Seifens.-Ztg. 38, 953 ff.** erörtert Verfasser zunächst die chemischen Prozesse, beschreibt dann die zur praktischen Ausführung nötigen Apparate und die einzelnen Operationen mit Berücksichtigung der Kalkulation und behandelt weiter die Gewinnung von präzipitiertem Calciumcarbonat und die Darstellung von Alkaliphosphat, insbesondere des sauren Natriumphosphates aus der sauren Phosphatlösung. Vgl. **W. Wichowski, Österr. Chem.-Ztg. 18, 74.**

Zur Herstellung gereinigter Tier- bzw. Knochenkohle behandelt man das Ausgangsmaterial in Gegenwart von Wasser unter Druck mit gasförmiger schwefliger Säure, um das vorhandene Calciumcarbonat und -phosphat in lösliche, leichtentfernbare Kalksalze überzuführen. Die Kohle wird dann von den Lösungen des Calciumbisulfits und Calciumphosphates filtriert, mit verdünnter wässeriger schwefliger Säure und schließlich mit Wasser gewaschen. **(D. R. P. 168 043.)**

Zur Herstellung von Filterkohle unterwirft man ein trockenes Gemenge von feinverteilten kohlenstoffreichen Materialien mit Asche von verbrauchter Filterkohle der trockenen Destillation. Diese Asche kann man so lange verwenden bzw. wiedererzeugen, bis sie durch ihre stetig wachsende Anreicherung mit Phosphaten für Düngezwecke geeignet ist. **(D. R. P. 235 140.)**

Um Knochenkohle oder Kieselgur zu reinigen, erhitzt man das Material im mit durchlochtem Doppelboden versehenen Eisentiegel durch unten einströmenden überhitztem Dampf auf 450 bis 600°. **(A. P. 1 359 091.)**

Zur Gewinnung einer stark wirksamen Tierkohle trocknet man die aus kalt gewaschenen See- oder Süßwasserfischen durch Kochen gewonnene Masse völlig ein, verkohlt sie dann wie üblich und erhält ein dunkelbraunschwarzes, nicht hygroskopisches Pulver, das 90—95%

Kohlenstoff enthält und den höchsten Anforderungen an Reinigungs- und Adsorptionskraft entspricht. **(D. R. P. 277 945.)**

Zur Gewinnung hochwertiger Tierkohle, die sich zum Härten von Stahl sowie für Düngezwecke eignet, erhitzt man Leder- oder Fischabfälle im Druckgefäß zunächst unter Vermeidung von Überdruck durch Ableitung der entwickelten Gase auf 120—140° und erhitzt dann erst unter Steigerung des Druckes bis zur Beendigung der Verkohlung. **(Norw. P. 35 453.)**

Zur Reinigung von Pflanzensäften und Kohlenwasserstoffen oder, wenn es sich darum handelt hochmolekulare Stoffe und Salze aus Lösungen zu absorbieren, kann man auch das nach **D. R. P. 286 428 (Bd. I [671])** hergestellte poröse, anorganische Eiweißkohle enthaltende Filtermaterial verwenden. **(D. R. P. 316 857.)** — Vgl. **Bd. I [44]**

592. Vegetabilische Aktivkohle.

Nach **Fr. Jünemann, Polyt. Notizbl. 1867, 23,** kocht man Holzkohle zur Herstellung eines Ersatzproduktes für Knochenkohle mit einer Lösung von etwa 5% saurem phosphorsaurem Kalk und 5% schwefelsaurer Tonerde, trocknet, glüht und erhält so ein Produkt, das ein starkes Entfärbungsvermögen und gegenüber gewöhnlicher Knochenkohle den Vorteil besitzt, sich mit vielen Salzen mechanisch zu verbinden.

Einen anderen Ersatz für Knochenkohle erhält man durch Tränken von Holz usw. mit saurem phosphorsaurem Kalk (Lösung von Knochenerde in Salzsäure), Glühen, Auswaschen und abermaliges Glühen, auch durch Tränken von Holz mit Bittersalzlösung und anhaltendes starkes Glühen. **(D. Ind.-Ztg. 1875, 204.)**

Zur Herstellung einer an Wasserstoff reichen Holzkohle setzt man das Holz während des Verkohlens unter 290° der Einwirkung eines hocherhitzten Gemisches von Luft und Wasserstoff aus. **(D. R. P. 48 372.)**

Zur Herstellung von aktiver Kohle destilliert man cellulosehaltige Stoffe trocken so weit, daß zunächst Essigsäure gebildet wird, die man auf die Masse einwirken läßt, wodurch die Schwefelverbindungen des Substanzgemisches in Gasform überführt werden, so daß bei der folgenden Destillation bei erhöhter Temperatur eine sulfidfreie Kohle erhalten wird. Nach einem anderen Verfahren destilliert man die kohlenstoffhaltigen Substanzen unter gleichzeitiger Einwirkung von Chlor. Man vermag so auch erschöpfte Entfärbungskohle durch Erhitzung oder Glühen unter Luftabschluß durch gleichzeitige Chlorbehandlung wiederzubeleben. **(D. R. P. 251 691** und **252 640.)**

Zur Gewinnung und Wiederbelebung von Entfärbungskohle großer Entfärbungskraft erhitzt man Sägespäne bzw. verbrauchte Kohle mit dem gleichen oder mehrfachen Gewicht gewöhnlicher 50grädiger Chlorzinklauge, bis nach Entfernung des Wassers die Masse sich bräunt und schließlich, nach Verflüchtigung der Destillationsprodukte, verkohlt. Die Masse wird dann mit Wasser und der zur Lösung der basischen Zinkverbindungen nötigen Säuremenge ausgelaugt, gut ausgewaschen und getrocknet oder direkt als Paste verwendet. **(D. R. P. 290 656.)** Zur Erhöhung der Adsorptionsfähigkeit der Kohle kann man sie nach dem Zusatzpatent auch auf höhere Temperaturen wie 400° erhitzen, wobei die erhöhte Wirkung, z. B. bei der Absorption von Dämpfen, aus der Luft erhalten bleibt, wenn die Kohle die ursprüngliche Wassermenge aufgenommen hat. **(D. R. P. 307 761.)**

Zur Herstellung einer hochaktiven Entfärbungskohle unterwirft man die bei der Hydrolyse von cellulosehaltigem Material mittels Säuren hinterbleibenden, Ligninanteile und Hydrocellulose enthaltenden Rückstände der Verkohlung. **(D. R. P. 309 155.)** Nach dem Zusatzpatent entharzt man die nach der Hydrolyse cellulosehaltiger Stoffe erhaltenen Rückstände vor der Verkohlung mittels verseifender, alkalischer oder mittels organischer Lösungsmittel. **(D. R. P. 330 942.)**

Zur Gewinnung von Entfärbungskohle imprägniert man vegetabilische Stoffe vor dem Verkohlen mit Calcium- oder Magnesiumchlorid oder anderen leicht löslichen Salzen, verkohlt dann bei einer unter Glühhitze liegenden Temperatur, wäscht die Salze nach dem Verkohlen vollständig aus, da diese nur die Struktur des Rohstoffes erhalten sollten, und erhält so ein äußerst poröses Produkt von hoher entfärbender Eigenschaft. **(D. R. P. 275 973.)**

Zur Herstellung einer hochaktiven vegetabilischen gekörnten Kohle bewirkt man die Verkohlung der Holzstückchen zunächst bei dunkler Rotglut, nachdem man das Holz vorher mit Elektrolytlösungen (außer Kalisalzen) z. B. mit $CaCl_2$-lösung imprägniert und darauf ausgelaugt hat, tränkt dann die angekohlten Stückchen mit Alkali, z. B. mit Pottasche, und nimmt die endgültige Verkohlung bei hoher Temperatur, etwa bei hellster Rotglut, vor. **(D. R. P. 309 221.)**

Zur Herstellung von Entfärbungskohle führt man der in den Retorten rotglühenden Holzkohle überhitzten Wasserdampf zu, der durch die Kohle zersetzt wird, worauf man die Brenngase aus dem unteren Retortenteil absaugt und zur Retortenheizung benützt, während die Kohle nach teilweisem Garbrennen im hocherhitzten Feuerungsraum bei Luftabschluß fertig gebrannt wird. **(D. R. P. 315 392.)**

Zur Verhütung der Selbstentzündung von aus Pflanzenstoffen gewonnener hochaktiver Holzkohle führt man sie aus dem Carbonisierraum durch Stickstoffgas, mit dem sich die Kohle sättigt, so daß sie gefahrlos transportiert werden kann. **(E. P. 180 611.)**

Zur Herstellung von Entfärbungskohle erhitzt man Kiefernholz in einer geschlossenen Retorte unter ständiger Ableitung der Gase zuerst 6 Stunden auf 400°, dann unter gleichzeitigem Ein-

leiten von überhitztem Dampf während der gleichen Zeitdauer auf 1200°, schließlich im Stickstoffstrom auf 1500°, mahlt die Kohle und siebt sie bis zu einer Körnung, die durch ein 25-Maschensieb durchgeht, jedoch auf dem 90-Maschensieb liegenbleibt. **(E. P. 173 624.)**

Über Herstellung der Adsorptionskohle für Gasmasken aus Cocosnußschalen oder anderen Nußschalen oder Fruchtsteinen siehe das Referat in **Zentr.-Bl. 1920, II, 307.** — Vgl. **Bd. IV [122].**

Torfkohle bildet ebenfalls ein vortreffliches Entfärbungsmaterial, sowohl für gefärbte tierische als für vegetabilische Flüssigkeiten. 5 Tl. Torfkohle vermögen 4 Tl. Beinschwarz zu ersetzen. **(Dingl. Journ. 119, 147.)**

Zur Bereitung eines Entfärbungspräparates an Stelle der Knochenkohle glüht man mit Kreidemilch (aus 6 Tl. Kreide) angeschlämmten Torf (100 Tl.), ebenso wie man zur Herstellung von Knochenkohle Knochen glüht. **(London. Journ. 1861, 292.)**

Zur Gewinnung aktiver Kohle behandelt man Torf von bestimmtem Wassergehalt längere Zeit mit Alkalilauge und unterwirft dieses Material in eingetrocknetem Zustande unter Luftabschluß einer weiteren Erhitzung, bis die Gasentwicklung aufhört. **(D. R. P. 267 346.)** In einzelnen Fällen setzt man dem Material sehr geringe Mengen Fällungs- und Sterilisiermittel zu, die, wie z. B. Eisenoxydsulfat, Aluminiumsulfat und Kupfersulfat, an und für sich schon ein bedeutendes Reinigungsvermögen besitzen.

Zur Herstellung einer Entfärbungskohle aus Torf erhitzt man ihn in gemahlenem, trockenem Zustande mit ungelöschtem Kalk entzieht der körnigen Kohle durch Säure und Wasserwäsche die Asche, mischt sie mit irgendeiner Kiesel- oder Entfärbungserde und erhitzt die Mischung abermals. **(Norw. P. 32 395.)**

Eine dem Norit (siehe unten) an Wirksamkeit überlegene Entfärbungskohle erhält man durch schnelle Verkohlung von Kelp oder anderen Meeresalgen, die an den Küsten des Stillen Ozeans auf Kalisalze verarbeitet werden; während der Verkohlung muß für ungestörtes Entweichen der entstehenden Dämpfe gesorgt werden. Die erhaltene Kohle wird dann in verschlossener Eisenmuffel 2 Stunden auf Rotglut erhitzt, mit Salzsäure und Wasser ausgelaugt und erschöpfend gewaschen. **(F. W. Zerban** und **E. C. Freeland, Zentr.-Bl. 1919, II, 288.)**.

Kohle aus Meeresalgen eignet sich nach **Dingl. Journ. 192, 264** nicht nur als Entfärbungs- und Desinfektionsmaterial, sondern auch zum Polieren des Glases und zum Entsäuern und Entfärben des Weines.

Über Herstellung einer Entfärbungskohle aus Baumwollsamenölkuchen durch Verkohlung und Extraktion der Kohle mit Mineralsäure zwecks Entfernung der Alkalisalze siehe **E. P. 162 117.**

Derartige vegetabilische Kohlen, die 87% Kohlenstoff enthalten, von Art der Handelsprodukte Eponit, Norit, Littoral, Carboraffin, übertreffen gewöhnliche Tierkohle hinsichtlich ihrer entfärbenden Kraft um das 10—30fache, wenn man Temperatur, Konzentration der Lösung, Zeit der Berührung, Prozentsatz und Korngröße des zugesetzten Präparates nach Richtlinien berücksichtigt, die **A. B. Bradley** in **J. Soc. Chem. Ind. 1919, 396** angibt. Sie stehen jedoch der Knochenkohle insofern nach, als sie nicht regenerierbar sind **[595].** Vgl. **F. Strohmer** in **Österr. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. 1910, 687.**

593. Aktivkohle aus Abfällen, Schiefern, Koks, Fäkalien, Mischprodukten usw.

Billiger als die reine Knochen- oder Blutkohle ist ein Surrogat, das **Ziegler** schon 1867 durch Glühen eines gepreßten Gemenges von Ton mit 20—30% Teer oder Blut erhielt. Zur Erhöhung der Porosität wurde weiter noch Salz zugesetzt, das man dann nach Fertigstellung der gemahlenen Produkte mit Wasser wieder entfernte. Hatte man Blut statt Teer angewandt, so mußte die fertige Kohle zur Entfernung des Eisens mit verdünnter Salzsäure behandelt werden. Die mit Wasser ausgewaschene und getrocknete Kohlensubstanz, die der Knochenkohle sehr ähnlich ist, hat etwa gleiches spezifisches Gewicht wie diese, eine schwarze, samtartige Farbe und ein poröses gleichmäßiges Gefüge; sie besitzt ein gleiches, fast noch stärkeres Entfärbungsvermögen wie die Knochenkohle und kann wie letztere durch Wiederbelebung wieder brauchbar gemacht werden. **(Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1867, 142.)**

Als Ersatz für Knochenkohle eignet sich nach **D. R. P. 24 341** die aus tierischen oder pflanzlichen Abfällen wie Altleder, Abdeckereirückständen, Rübenschnitzeln erhaltene stickstoffreiche Kohle im Gemenge mit Bimssteinmehl und hydraulischem Kalk. Die Masse wird in Formen gepreßt und in dieser porösen Brikettform verwendet.

Zur Herstellung eines Knochenkohleersatzes von hoher Desinfektions- und Entfarbungskraft erhitzt man 5 Tl. Grudekoks mit 2 Tl. Calciumphosphat zum Glühen, glüht an der Luft nach und läßt allmählich im Luftstrom erkalten. **(D. R. P. 34 975.)**

Als Knochenkohleersatz beim Filtrieren und Klären von Fetten, Zucker, Essig, Spiritus, Glycerin soll sich ein Produkt eignen, das man erhält, wenn man bituminösen Posidonienschiefer in Meilern entzündet, die glühende Masse mit Wasser löscht und gemahlen zur Entfernung des Kalkes mit Salzsäure behandelt. Man erhält so ein sehr wirksames Gemenge von fein verteilter Kohle und Ton. **(D. R. P. 57 336.)**

Nach D. R. P. 337 060 erhitzt man zur Gewinnung eines Knochenkohlenersatzmittels bituminösen Schiefer bei Abwesenheit von Luft auf Rotglut und läßt unter Luftabschluß erkalten, oder man erhitzt die Schieferabbrände nach Zusatz von Holzmehl, Erdöl oder anderen kohlen-

stoffhaltigen Substanzen ebenso und gewinnt so im letzteren Falle ein schwefelfreies, hochporöses Produkt und in beiden Fällen Teer und Öl als Nebenbestandteile.

Zur Herstellung eines Entfärbungsmittels behandelt man kohlenstoffhaltige Materialien, die dem Verkokungsprozeß der Schieferdestillationsrückstände entstammen, mit Kieselerde und Fluorwasserstoffsäure. **(A. P. 1 219 438.)**

Nach **E. P. 139 156** vermischt man 1 Tl. verkohlbare organische Substanz mit 2 Tl. Phosphorsäure und verkohlt das Gemenge zur Gewinnung der Entfärbungskohle bei 375°.

Zur Herstellung aktiver Kohle destilliert man auf trockenem Wege ein Gemenge von festen, feinverteilten Klärmitteln, die bei der zur Durchführung der Trockendestillation erforderlichen Temperatur nicht sintern oder schmelzen, zusammen mit den kohlenstoffhaltigen Substanzen, die sich nach der Verwendung jener Klärmittel auf diesen niedergeschlagen haben. **(D. R. P. 239 760.)** Vgl. das Verfahren zur Herstellung von Entfärbungskohle durch trockene Destillation kohlenhaltiger Stoffe und folgendes Glühen unter Luftabschluß im überhitzten Wasserdampf oder Kohlendioxydgas in besonderer Vorrichtung nach **D. R. P. Anm. Sch. 41 718, Kl. 12 d.**

Zur Herstellung von Entfärbungskohle tränkt man mineralisches oder bituminöses Kohlenmaterial mit Ammoniak- oder Sodalösung und dann mit Schwefelsäure oder umgekehrt und glüht erst dieses so vorbehandelte Material. Bei Verwendung der Neutralisationsprodukte von Säure und Alkali, also des Ammonium- oder Natriumsulfats, bleibt die günstige Wirkung der aufeinanderfolgenden Behandlung mit Säure und Alkali aus. **(D. R. P. 248 571.)**

Ein weiteres Verfahren zur Gewinnung aktiver Kohlenmassen durch trockene Destillation von schlacke- und steinfreiem Hausmüll, ferner eine Apparatur zur Herstellung solcher aktiver Kohlenmassen durch Glühen der Stoffe in kohlenstoffhaltigen Destillationsgasen sind in **D. R. P. 255 348** bzw. **267 443** beschrieben.

Zur Herstellung eines zur Reinigung und Filtration von Ölen, Fetten usw. geeigneten Entfärbungspulvers glüht man erdige Braunkohle mehrere Stunden unter Luftabschluß bei 1200°, lüftet dann etwa 5 Minuten und kühlt unter Luftabschluß ab. **(D. R. P. 250 741.)**

Zur Herstellung eines Absorptions- und Entfärbungsstoffes verarbeitet man als Rohmaterial Kolm, das sind kohlenartige Konkretionen, die in gewissen Alaunschiefern vorkommen, und destilliert das Material trocken mit vorhergehender oder nachfolgender Auslaugung. **(D. R. P. 276 343.)**

Zur Gewinnung einer aktiven Kohle aus Fäkalschlamm mischt man ihn nach dem Trocknen mit der zur Bindung der organischen Schlammbestandteile hinreichenden Kalkmenge und unterwirft das Material der trockenen Destillation. **(D. R. P. 305 895.)**

Nach A. P. 1 396 773 erhält man ein Klär- und Entfärbungsmittel durch allmähliches Erhitzen von Kieselgur mit Stärke auf eine Endtemperatur von 600°

594. Veredelung der Entfärbungspräparate.

Nach **Stenhouse** wird das Entfärbungsvermögen der Holzkohle dem der Tierkohle gleichgebracht, wenn man sie mit der verdünnten salzsauren Lösung von phosphorsaurem Kalk oder mit schwefelsaurer Tonerde oder mit Eisenvitriollösung imprägniert. **(Dingl. Journ. 144, 148.)**

Zur Erhöhung der Wirkungskraft von Entfärbungskohle läßt man sie in frisch ausgeglühtem Zustande mit so viel Wasser befeuchtet, als sie eben zu absorbieren imstande ist, längere Zeit an der Luft und am Lichte liegen, wobei sich schon nach 2—3 Minuten nachweisbare Mengen von Wasserstoffsuperoxyd bilden, das das Reinigungsvermögen der Kohle erheblich verstärkt. Ebenso soll man nach diesem Verfahren auch gebrauchte Kohle durch Liegenlassen am Lichte in feuchtem Zustande mit Wasser oder auch mit Kalkmilch besprengt reinigen können, wobei das gebildete Wasserstoffsuperoxyd bzw. Calciumsuperoxyd die Oxydation der verunreinigenden Stoffe bewirken soll. **(D. R. P. 31 358.)**

Zur Erhöhung der Entfärbungskraft von Kokspulver erhitzt man das Material im Gemenge mit 133% Soda oder Ätznatron 20 Minuten auf Rotglut, pulvert die Schmelze, wäscht das Alkali aus, säuert das Kokspulver schwach an, wäscht es neutral und trocknet es. Das Produkt vereinigt, da es keine der sonst in der Kohle vorhandenen Silicate mehr enthält, in sich die Wirkung der Entfärbungskohle mit jener natürlicher Entfärbungspulver und eignet sich daher besonders zur Paraffinentfärbung. **(D. R. P. 55 922.)**

Zur Erhöhung der Wirksamkeit von für die Filtration alkoholischer Flüssigkeiten bestimmter Holz- und Knochenkohle bringt man sie zur Entfernung der Luft, besonders des flüchtigeren Stickstoffes, in ein Vakuum von 60—70 cm Hg, bei reichlicher Zurücklassung des in den Poren kondensierten Sauerstoffes. **(D. R. P. 117 004.)**

Zur Erhöhung der Wirksamkeit von feinverteilter aktiver Kohle glüht man sie ein oder mehrere Male in feuchtem, demnach mit Luft bzw. Sauerstoff beladenem Zustande unter Luftabschluß und erhält so ein veredeltes Produkt, dessen einzelne Teilchen gleichsam angeätzt sind, wodurch die Masse eine größere Wirksamkeit erlangt. **(D. R. P. 250 399.)**

Zur Erhöhung der Hygroskopizität und Saugfähigkeit von Holzkohle erwärmt man sie unter Luftzutritt auf 210—300°. Diese hochaktive Holzkohle läßt sich dann auch als Docht verwenden. **(D. R. P. 323 095.)**

Die zur Reinigung und Entfärbung von Flüssigkeiten (Zuckerlösungen) dienenden porösen Stoffe (Kieselgur oder Knochenkohle) können in ihrer Wirksamkeit wesentlich verbessert

werden, wenn man auf ihnen in der aus der Färberei bekannten Weise Beizen fixiert, die dann die Farbstoffe und Pektine in unlöslicher Form auf sich niederschlagen. Man beizt also z. B. die Knochenkohle mit einem Metallsalz, schlägt dieses als Metallhydroxyd nieder, wäscht aus und verwendet das Material direkt zum Klären. Je nach dem zu entfernenden Stoff können die Beizmittel verschieden gewählt werden. **(D. R. P. 268 047.)**

Über Erhöhung der Wirksamkeit von Entfärbungskohle siehe auch **D. R. P. 290 656** und **307 761 [592].**

Zur Erhöhung der Wirkung von Bleicherden, namentlich von Fullererde, unterwirft man sie einem ersten Brennprozeß, durch den das hygroskopische und das chemisch gebundene Wasser, ferner auch organische Substanzen und flüchtige Salze entfernt werden, wobei gleichzeitig vorhandenes Calciumcarbonat in Calciumoxyd verwandelt wird, und brennt dann in einem zweiten Brande bei höherer Temperatur, die jedoch z. B. bei Floridaerde 650° nicht überschreiten soll, da zu hoher Brand die Zerstörung des Filtrationsvermögens der Erde bewirken kann. **(W. C. Phalen, Zentr.-Bl. 1920, II, 527.)** — Vgl. **[590].**

Nach Untersuchungen von **J. C. Philip** und **Mitarbeiter** läßt sich die Adsorptionsfähigkeit der durch dreistündiges Verkohlen bei 800° hergestellten Buchenholzkohle gegenüber Schwefeldioxydgas durch Erhitzen auf dunkle Rotglut bei vermindertem Druck wesentlich steigern, vermutlich deshalb, weil durch Oxydation eine Erweiterung der Capillarkanäle und damit eine Vergrößerung der Oberfläche stattfindet. Die Anwesenheit anorganischer Aschenbestandteile ist jedenfalls auf die Größe der Absorptionsfähigkeit ohne Einfluß, wohl aber das spezifische Gewicht der Hölzer, da sich Kohle aus leichten Hölzern rascher, jene aus schweren intensiver, Buchsbaumholz sogar bis zu einem Wirkungsgrad aktivieren läßt, der jenen der Tierkohle übertrifft. So absorbiert z. B. Filterpapierkohle nach dem Glühen, im Kohlenfeuer mindestens 50mal so kräftig als vor dem Glühen, nach dem bloßen Verkohlen des Filterpapieres in der Gasflamme. Gasmaskenkohle wurde dementsprechend auch durch lang andauerndes Ausglühen von mit Salzsäure und Zinkchlorid getränktem Holz in der Muffel erzeugt. **(K. Scheringa, Zentr.-Bl. 1920, IV, 22 u. 755.)** — Vgl. **Bd. IV [122].**

Zur Erhöhung der Entfärbungskraft von Bleicherde teigt man sie mit einer gegen 100% verdampfenden verdünnten Säure an, bzw. läßt die Säure gasförmig auf die gemahlene und getrocknete Bleicherde einwirken und trocknet die Masse dann bei einer Temperatur, bei der die Porosität und das niedrige spezifische Gewicht des Kieselsäurehydrates noch keine Minderung erfahren. Durch diese Säurebehandlung werden die in den Bleicherden enthaltenen bituminösen, von dem Zersetzungsprozeß der Organismen herrührenden Beimengungen zerstört, dementsprechend ist daher auch die Säureart und -menge zu wählen. Man arbeitet am besten mit gasförmiger schwefliger Säure, die man durch hintereinander geschaltete, mit Bleicherde gefüllte Behälter strömen läßt und nachträglich durch einen warmen Luftstrom verdrängt. **(D. R. P. 304 076** und **305 896.)**

Auch nach Angaben des **E. P. 176 353** soll man die Wirksamkeit der Bleicherden durch Behandlung mit kalter, verdünnter 1proz. Salz- oder Schwefelsäure wesentlich erhöhen können.

Zwecks Auflockerung setzt man Bleicherden oder Entfärbungskohlenpräparaten, die schaumig granulierte, zugleich bleichend wirkende Schlacke zu, die man beim Erblasen von Thomasroheisen gewinnt. Die Bleichwirkung der Schlackenkörner ist abhängig von ihrem Gehalt an saueren oder basischen Substanzen. **(D. R. P. 315 467.)**

595. Wiederbelebung der Entfärbungspräparate.

Ein Verfahren zum Wiederbeleben der Knochenkohle besteht in ihrer Behandlung mit Wasserdampf und einer sehr verdünnten Natronlauge. Die mit der Lauge behandelte Knochenkohle muß zuerst mit kochendem Wasser, dann mit Wasser, das wenig Säure enthält, und zuletzt wieder mit Wasser ausgelaugt werden, um auch die letzten Spuren von Alkali zu entfernen, das die Entfärbungsfähigkeit der Kohle bedeutend schwächt. Die braun gefärbte Lauge wird eingedampft und der Rückstand zur Wiedergewinnung des Alkalis calciniert. **(Pelouze, Dingl. Journ. 134, 397.)**

Über die Wiederbelebung der Knochenkohle mittels Ammoniaks in einem besonderen Apparate zur Vermeidung des Glühprozesses, siehe **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1871, 295.**

Vgl. die Wiederbelebung von Knochenkohle durch Auskochen mit schwacher Salmiaklösung nach **Pfleger** und **Divis, Zeitschr. f. Zuckerind. 1873, 181.**

Über ein Verfahren zur Wiederbelebung der Knochenkohle mittels Salzsäuregases siehe **Compt. rend. 1864, 691.**

Eine ausführliche Beschreibung der Reinigungsmethode von Knochenkohle (Salzsäureauskochung) bringt **Gräger** in **Polyt. Zentr.-Bl. 1872, 1632.**

Apparate zur Wiederbelebung der Knochenkohle sind z. B. in **D. R. P. 6701** und **6642** beschrieben. Vgl. auch **Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 1879, Nr. 23** und **ebd. S. 121, 37** u. **940.**

Verfahren und Vorrichtung zur Bereitung und Wiederbelebung von Filterkohle sind ferner in **D. R. P. 160 469** beschrieben.

Zum Glühen gebrauchter Entfärbungskohle bedient man sich einer besonderen Vorrichtung, in der die von den während des Glühens entwickelten Dämpfen mitgerissenen feinen Teilchen durch Kondensation der Dämpfe niedergeschlagen werden, während die nicht mitge-

rissenen Teile unter fortwährender Vorwärtsbewegung abgeleitet, aufgefangen und so ebenfalls wiedergewonnen werden. **(D. R. P. 297 345.)**

Über die Regeneration der Knochenkohle in einem Apparat, der auch zur Auffrischung von Fullererde und zum Trocknen von Kalk, Sand, Erz, Rübenschnitzel usw. dienen kann, siehe **O. Nagel, Zeitschr. f. angew. Chem. 27, I, 488.**

Vgl.: Verfahren zur verlustlosen Wiedergewinnung und Belebung von Entfärbungsmitteln (Kohlenpulver) durch Trocknen in einer von Heißluft durchströmten Trommel mit Staubfilter und folgendes Glühen des Materiales zusammen mit dem automatisch zugeführten Saugfilterinhalt in einer Retorte. **(D. R. P. Anm. A. 20 696, Kl. 12 d.)**

Ferner: Verfahren zur Wiederbelebung von Knochenkohle durch Ausglühen bei Luftabschluß mittels des elektrischen Stromes in besonderer Vorrichtung. **(D. R. P. 254 148.)**

Über elektrische Reinigung der gebrauchten Fullererde siehe auch **A. P. 1 024 104.**

Vl. Staněk schlägt zur Regenerierung des angewendeten Carboraffins folgendes Verfahren vor: Man kocht das mit Wasser ausgewaschene Material 30 Minuten mit 5—10% Natronlauge, filtriert, wäscht bis zum farblosen Ablauf, saugt die Masse trocken, erhitzt sie mit 10—20% Lauge im Druckgefäß 1 Stunde auf 130—150°, filtriert abermals, wäscht zuerst mit Wasser, dann mit etwas Salzsäure, abermals mit Wasser und mit Sodalösung aus und trocknet das Produkt. Es empfiehlt sich, mit dünnen Schichten zu arbeiten und den Prozeß lieber öfter zu wiederholen, da die Auswaschprozesse sonst zuviel Zeit in Anspruch nehmen. **(Zeitschr. f. Zuckerind. Böhm. 43, 331.)**

Zum Wiederbeleben von Entfärbungskohle (Norit, Noir, Epuré, Eponit) kocht man sie, je nach dem Grade der Verunreinigung, mit 2—25proz. Alkali- oder Sodalösung, wäscht dann aus, wobei zur Erhöhung der Entfärbungskraft etwas Alkali in der Kohle verbleiben kann, glüht das Material unter Luftabschluß bei 200—1000° und wäscht es schließlich evtl. nochmals mit Wasser aus. **(D. R. P. 317 939.)**

Zur Rückgewinnung von zu Entschweflungsoperationen angewandter poröser Holz- oder Tierkohle und zur Gewinnung des Schwefels extrahiert man die Kohlen mit Mono- oder Dichlorbenzol und dämpft die so von Schwefel bereitete Kohle zur Entfernung des Lösungsmittels mit Wasserdampf. **(D. R. P. 337 059.)**

Die in der Zuckerfabrikation früher als Klärungsmittel verwendete Tonerde kann auch nach **D. R. P. 6713** durch Behandlung mit Kalk, Chloriden, Säuren oder kaustischen Alkalien in verschiedener Aufeinanderfolge oder Kombination umständlich gereinigt werden.

Zur Entölung und Wiederbelebung von Bleicherden behandelt man die Entfärbungspulver mit Wasser unter Druck bei höherer Temperatur bis zur Abscheidung der zur Oberfläche steigenden Fette bzw. bis zu deren Spaltung in Glycerin und Fettsäure. Man arbeitet bei etwa 180° und gewinnt Fettrückstände, die direkt in der Seifenfabrikation Verwendung finden können. **(D. R. P. 106 119.)**

Ein Verfahren zur Extraktion und Regenerierung von gebrauchter Bleicherde mittels flüchtiger Lösungsmittel in ein und demselben Apparat ist in **D. R. P. 230 250** beschrieben.

Über Wiederbelebung von Entfärbungskohle siehe auch **D. R. P. 290 656** und **307 761 [592]**.

S. a. einzelne Verfahren der vorstehenden Kapitel.

Wasser und Abwasser.

Wasserreinigung.

596. Literatur und Allgemeines. Verfahrenvergleich. Reservoire und Leitungen.

Fischer, F., Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurteilung mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer. Leipzig 1914. — Walter, G., und A. Gärtner, Untersuchung und Beurteilung der Wässer. Braunschweig 1895. — Jolles, A., Über Wasserbegutachtung. Leipzig und Wien 1903. — Haselhoff, E., Wasser und Abwässer. Ihre Zusammensetzung, Beurteilung und Untersuchung. Göschen-Verlag 1909. — Ohlmüller, W., und O. Spitta, Die Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. Ein Leitfaden für die Praxis und für den Gebrauch im Laboratorium. Berlin 1921. — Wasser und Abwasser. Die Hygiene der Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung. Erster Abschnitt von O. Spitta über Wasserversorgung und Gebrauchswässer. Zweiter Abschnitt von A. Schmidtmann, K. Thumm und C. Reichle über Beseitigung der Abwässer und ihres Schlammes. Dritter Abschnitt von R. Kolkwitz über Biologie des Trinkwassers, Abwassers und der Vorfluter. Leipzig 1911. — Tillmanns, J., Wasserreinigung und Abwässerbeseitigung. Halle 1912. — Das Wasser, Vorkommen, Chemie, Physik, Verwendung, Abwässer usw. Herausgegeben von H. Bunte. Braunschweig 1918. — S. a. die Lit. in **[615]** u. **[623]**.

Einen umfassenden Überblick über die in Patentschriften niedergelegten Forschungsergebnisse der Jahre 1918 und 1919 auf dem Gebiete der Wasserreinigung bringt **O. Kausch** in **Wasser u. Gas 10, 606.**

Über die chemische Beschaffenheit des Wassers deutscher Städte über 10 000 Einwohner siehe **Bunte** in **J. f. Gasbel. 58, 76.**

„Es gibt überhaupt kein (chemisch) reines Wasser in der Natur. Man kann demnach nur von technisch reinem Wasser sprechen, d. h. ein Wasser ist rein, wenn es für einen beabsichtigten bestimmten Zweck geeignet ist" **(Ferd. Fischer).** — Für die verschiedenartige Verwendung des Wassers zum Trinken, Speisen der Dampfkessel, für industriellen, landwirtschaftlichen und wissenschaftlichen Gebrauch muß jedes Wasser daher gereinigt werden, da es auf seinem Wege durch den Erdboden, durch Röhren usw. verschiedene Stoffe löst oder mitführt. Die Wasserreinigung bezweckt dementsprechend die Entfernung der suspendierten Stoffe und gelösten Salze und geschieht durch Filtration oder chemische Behandlung oder durch Verfahren, die mechanisch und chemisch wirken. Bei allen Arten der Wasserreinigung ist anerstrebenswert ein möglichst geringer Überschuß an wirksamen Chemikalien, möglichst kurze Reaktionsdauer und Vermeidung von Nachreaktionen.

Gelegentlich der Errichtung einer Anlage zur Reinigung des Gebrauchswassers für Marseille wurden die Verfahren verschiedener Firmen geprüft. Über die Untersuchungsergebnisse berichtet **E. J. Köhler** in **J. f. Gasbel. 55, 1082** u. **1101** und gibt damit zugleich einen kurzen Überblick über den Wirkungswert der modernen Sterilisieranlagen. Durch das Aluminiumsulfatverfahren von **Desrumeax** werden bloß 93,1% der Keime des Rohwassers zurückgehalten, während beim Arbeiten nach dem Verfahren von **Duyk** mit Aluminiumsulfat, Ferrosulfat und Chlorkalk zwar nur 4% Keime durch das Filter gehen, das Wasser jedoch stets einen deutlichen Chlorgeruch zeigt. Beim Reinigungsverfahren von **Siemens-de-Frise,** bei dem das Wasser zuerst mit Aluminiumsulfat vorgeklärt und dann durch eingepreßte ozonisierte Luft sterilisiert wird, wurde die Keimzahl um 99,89% herabgemindert und fast ebenso stark, nämlich um 99,92% nach dem in der Vorreinigung etwas weniger wirkungsvoll arbeitenden System von **Otto Marnier-Abraham,** bei dem das Rohwasser zuerst filtriert und dann durch einen Zerstäuber in den Ozonturm tritt, woselbst es die Ozonluft ansaugt. Der Stromverbrauch beträgt in beiden Fällen für 140 000 cbm Wasser 100 bzw. für das Otto-Verfahren 109 Kilowattstunden. Am rationellsten arbeitet, was die Vorreinigung betrifft, das Verfahren von **Puech-Chabal,** bei dem im Feinfilter mit Überstauung 96,74% und bei der folgenden Sterilisierung im Ultralicht 99,95% Keime entfernt werden. Die Ozon- und Ultralichtsterilisation sind daher praktisch gleichwertig.

Die Beschreibung einer Anlage zur Versorgung der Stadt **Neisse** mit entfärbtem und entmangantem Wasser bringt **H. Klut** in **Mitt. d. Landesanst. f. Wasserhyg. 1916, 262.**

W. Gärtner weist darauf hin, daß die innen angebrachten Schutzanstriche in Wasserreservoiren (Inertol A, Nigrit und Siderosthen-Lubrose) zunächst das Bakterienwachstum begünstigen, und zwar so lange, als das Wasser noch Nährstoffe aus dem Anstrich zu lösen vermag. Es empfiehlt sich daher, die ersten und zweiten Füllungen einige Tage im Bassin zu belassen, damit es genügend Nährstoffe aus dem frischen Anstrich auslaugen kann, und dann erst abzulassen. **(J. f. Gasbel. 55, 907.)**

Wasser, das durch verzinkte Eisenrohre fließt, nimmt, wenn die Verzinkung nicht völlig intakt ist, so lange Zink auf, als noch welches vorhanden ist, da sich nicht wie bei Verwendung von Bleirohren eine schützende Carbonatschicht bildet. Verzinkte Eisenrohre sind daher für Wasserleitungszwecke, gleichgültig ob das Wasser kohlensäurehaltig ist oder nicht, zu verwerfen. **(A. Brüning, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1907, 755;** vgl. **F. Schwarz, ebd. 1907, 482.)**

Nach Untersuchungen von **K. B. Lehmann, J. f. Gasbel. 56, 717,** ist hingegen die Verwendung von verzinkten eisernen oder von Reinzinkröhren für Wasserleitungszwecke völlig einwandfrei, und es wäre zu wünschen, daß der Preis und die technischen Eigenschaften der Reinzinkröhren es ermöglichen, der endlichen Ausschaltung der Bleiwasserleitungsröhren näherzutreten.

597. Sand-, Koks-, Eisen-, Pechblende-, Algenfilter. Alaunvorreinigung.

Die Reinigung von Gebrauchswasser für Fabriken durch Kolloidton beschreibt **P. Rohland** in **Wasser 11, 76.**

Über den Vorgang der Schnellfiltration des Wassers, zerfallend in die vier Abschnitte des automatischen Zumessens der Chemikalien, der Koagulation im Vorklärbehälter, der Schnellfiltration und schließlich der Filterreinigung, siehe **K. Lemberg** in **J. f. Gasbel. 55, 981, 1003** u. **1023.**

Ein Verfahren zur Ausscheidung des Planktongehaltes aus Rohwasser in gröberen, den eigentlichen Bakterienfiltern vorgelagerten Kiesfiltern, ist in **D. R. P. 162 698** beschrieben.

Über einen einfachen, im eigenen Betrieb leicht herstellbaren Apparat zur Kesselspeisewasserreinigung berichtet **Dünkelberg** in **J. f. Gasbel. 53, 852.** Man leitet das Wasser horizontal in ein aus Eisenbeton hergestelltes Filter von 4 m Höhe und 4,5 m Durchmesser, in dem einer

senkrecht stehenden Schicht aus feinem und grobem Kies eine 0,6 m hohe Koksschicht vorgelagert ist. Der Koks wirkt zersetzend und auch neue Verbindungen bildend, hält den Kalk und die Magnesia in Form von Silicaten zurück und auch das Kali des Kaliwasserglases, das man dem Rohwasser tropfenweise zusetzt, wenn ihm die erforderliche freie Kieselsäure fehlt. Dadurch, daß auch Chlor und Schwefelsäure und sämtliches Eisen in dem Filter verbleiben, ist man imstande, in 24 Stunden 200 cbm Wasser völlig von mineralischen Bestandteilen zu befreien und seinen Gehalt an organischen Stoffen stark herabzusetzen. Das Filter arbeitete 10 Monate ununterbrochen mit demselben Material.

Über die Reinigung des Wassers durch schwammförmiges Eisen siehe **G. Bischof jun., Ber. 1871, 423.**

Die Reinigung des Wassers durch Filtration über Eisenoxydoxydul, das man durch Glühen von gepulvertem Roteisenstein (Blutstein) mit Sägespänen erhält, soll zur völligen Beseitigung der organischen Stoffe führen. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1869, 1081.)**

Das als Filtermaterial für Wasser besonders geeignete magnetische Eisenoxyd erhält man durch Reduktion von auf Kirschrotglut erhitztem Hämatit in einem Strom von Generatorgas. **(D. R. P. 53 747.)**

Ein Verfahren zur Enthärtung und Reinigung von Wasser ist durch die Verwendung von eisensauren Salzen und Perferraten der Alkali-, Erdalkali- oder Schwermetalle als Filter- oder Kontaktmaterial oder als Zusatz zu dem zu behandelnden Wasser gekennzeichnet. Gleichzeitig mit der Einwirkung der eisensauren Salze findet dann eine mechanische Sonderung der unlöslichen Reaktionsprodukte von dem zu reinigenden Wasser statt. **(D. R. P. 319 436.)**

Nach **D. R. P. 300 051** verwendet man als Filtermaterial zur Reinigung von Wasser zerkleinerte Pechblende, deren Gehalt an radioaktiven Substanzen das Verstopfen des Filters durch Wasserbakterien verhindert, so daß es länger arbeitsfähig bleibt.

Über die Verwendung von Anthrazitkohle als Filtermaterial für hartes und stark eisenhaltiges Flußwasser siehe **Gesundheitsing. 1917, 409.**

Ein Verfahren zum Reinigen und Klären (Enteisenen und Entmanganen) von Wasser ist dadurch gekennzeichnet, daß man das zu reinigende und zu klärende Wasser durch ein mit besonderen Algenarten beschicktes Filter leitet, wobei nach einer Ausführungsform keine Frischluft zugeführt zu werden braucht. Von den Algenarten eignet sich: Siderocapsa dresdensis oder Treubii, Clonothrix fusca, Crenothrix polyspora und Leptothrix ochracea. **(D. R. P. 283 155.)** Nach den Zusatzpatenten setzt man dem Raum oberhalb des mit Algen beschickten Filterkörpers unter Vakuum und teilt das zu reinigende Wasser durch Hindurchleiten durch Röhrenbündel, Siebe oder Zwischenräume zwischen Hölzern oder Blechen in kleine Wasserquerschnitte, so daß die die Fällung des Mangans oder Eisens bewirkenden Algen sich an den entstandenen Unterteilungen ansiedeln können. **(D. R. P. 284 223 und 284 224.)**

Da der Rückgang der Alkalinität eines Wassers während des Durchganges durch ein offenes Sandfilter auf der Tätigkeit von Algen beruht, so ist er ein direkter Maßstab für die reinigende Kraft des Filters. Ist z. B. die Alkalinität auf etwa 4 mg Calciumcarbonat pro 1 l zurückgegangen, so verschwindet der Colibacillus aus dem Wasser und die Gesamtzahl der enthaltenen Organismen ist um etwa 85% vermindert. **(F. Dienert und L. Gizolme,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 30, 123.)**

Für Zwecke der Vorklärung nicht einwandfreier Wässer eignet sich nach **R. Schröder, J. f. Gasbel. 56, 878,** vor allem die schwefelsaure Tonerde, die wie kaum ein anderes Mittel geeignet ist, dem länger lagernden Rohwasser den ihm stets anhaftenden gelblichen Schimmer zu nehmen, die Durchsichtigkeit zu steigern und durch Unschädlichmachung der gelösten organischen Stoffe die durch den Kaliumpermanganatverbrauch ausgedrückte Oxydierbarkeit zu vermindern. Durch diese Vorklärung werden die Filter in hohem Maße geschont.

Innerhalb bestimmter Grenzen erhöht größerer Alaunzusatz die Filtrationsdauer und Ergiebigkeit der Sandfilter bei der Vorreinigung des Oberflächenwassers, doch gibt es eine Grenze, bei der die erzielte Verbesserung des Rohwassers in keinem Verhältnis zu den Kosten für den mehrverbrauchten Alaun steht, da dann zwar die Flockenbildung vermehrt und mehr Fremdbestandteile niedergeschlagen werden, die Lebensdauer der Filter jedoch nicht verlängert wird. Man bestimmt die zur Vorklärung des zu filtrierenden Wassers nötige Alaunmenge am besten durch Prüfung der Durchsichtigkeit einer mit bekannter Alaunlösung versetzten Wasserprobe. **(G. Nachtigall und L. Schwarz, Gesundheitsing. 1911, Nr. 30.)**

Über die günstigen Erfolge bei Klärung des Königsberger Trinkwassers mit 30—40 g schwefelsaurer Tonerde pro Kubikmeter Rohwasser, wodurch der Eisen- und Humingehalt des Wassers unschädlich gemacht wird, berichtet **Denk** in **J. f. Gasbel. 1910, 631.**

598. Hart- und Weichwasser; Kesselspeisewasser allgemein.

Wehrenfennig, E. und F., Über die Untersuchung und das Weichmachen des Kesselspeisewassers. Wiesbaden 1905. — Heidepriem, E., Die Reinigung des Kesselspeisewassers. Berlin 1909. — Stadlinger, H., Korrosionen der Dampfkessel durch ungeeignetes Kesselspeisewasser. Berlin 1914.

Kritische Studien über Untersuchung und Reinigung des Kesselspeisewassers bringt **J. Pfeifer** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 192.**

Die Arbeit von **E. E. Basch**: Dampfkesselchemie, enthält Angaben über die Wechselwirkung und über die Reaktionsmöglichkeiten der im Speisewasser enthaltenen Salze und gibt auch Aufschluß über die Anwendung des Permutitverfahrens. **[606] (Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1933.)**

In **Seifenfabr. 34, 179, 208, 236** u. **261** verweist **H. Stadlinger** auf die Wichtigkeit der Überwachung aller Einzelheiten der Wasserversorgung von Dampfkesseln, auf die Vermeidung von Wässern, die Säuren, Fäulnisstoffe oder Zersetzungsprodukte enthalten, betont die Wichtigkeit, nur möglichst zinkarme Rotgußarmaturen zu verwenden und warnt vor Geheimmitteln aller Art, die zur Verhütung der Dampfkesselkorrosionen angepriesen werden. (Als Sonderdruck erschienen, siehe oben.)

Über die Härtebestimmung von Gebrauchswässern schreibt **F. Kanhäuser** in **Chem.-Ztg. 1923, 57.**

Die Bereitung der Seifenlösungen für Härtebestimmungen der Gebrauchs- und Kesselspeisewässer beschreibt **A. Krieger** in **Chem.-Ztg. 1921, 172.**

Man muß unterscheiden zwischen der Carbonathärte eines natürlichen Wassers und seiner Gipshärte. Letztere bestimmt aus dem Gehalt an Schwefelsäure, die Carbonathärte direkt durch Bestimmung der gebundenen Kohlensäure, oder sie ergibt sich aus dem Unterschied zwischen Gipshärte und Gesamthärte, die ihrerseits durch die Gewichtsanalyse festgestellt, die Summe der gefundenen Kalk- und Magnesiamengen angibt. Die bleibende Härte besteht aus Gipshärte und einem wechselnden Anteil von gelöstem Magnesiumcarbonat; zieht man die gewonnene Zahl von der Gesamthärte ab, so erhält man die vorübergehende Härte, die um jenen Betrag kleiner als die Carbonathärte ist, um den die bleibende Härte die Gipshärte übertrifft. **(E. Basch, Chem.-Ztg. 1905, 176.)**

Zur Unterscheidung von weichem und hartem Wasser bedienten sich die Römer des Rotweines, der weiches Wasser schon in geringen Mengen charakteristisch färbt. Dieses Verfahren läßt sich nach **A. Trillat** tatsächlich auch heute noch zur raschen Bestimmung, wenn auch nicht des Härtegrades, so doch der Alkalinität des Wassers verwenden, wobei die im Weine befindlichen Önotannine den Indicator darstellen. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 30, 77.)**

Zur Gruppe der Kesselzerstörer gehören Magnesiumchlorid, **[602]** Nitrate, Nitrite, Ammoniak, Sauerstoff, freie und abspaltbare Kohlensäure und organische Substanzen, besonders Humussäure. Daraus ergibt sich die Art der Wasserverwendung bzw. Wasserreinigung. Es empfiehlt sich, weiche Wässer wegen ihres Gehaltes an Kieselsäure, Kohlensäure und Luft ebenso vorsichtig zu beachten, wie Kondenswässer wegen ihres Gehaltes an Fett und Sauerstoff und sehr carbonatharte Wässer, die bei Unterlassung einer chemischen Wasserreinigung nicht nur Stein erzeugen, sondern auch durch Abspaltung von freier Kohlensäure die Kesselwände angreifen.

Über einen Fall starker Rostbildung unter dem Einflusse der Kohlensäure des Kesselspeisewassers berichtet **E. Sauer** in **Chem.-Ztg. 1921, 421.**

E. E. Basch teilt die im Wasser vorkommenden Salze ein in leicht- und schwerlösliche, von denen letztere, die Kesselsteinbildner, durch Verdampfen des Wassers im Kessel zur Ausscheidung gelangen, während die leichtlöslichen sich mit der Zeit immer mehr anreichern und dann die chemische Korrosion verursachen. Aus dem Magnesiumchlorid wird durch Überhitzung zwischen Kesselstein und Kesselwandung Sauerstoff bzw. Salzsäure abgespalten, die dann die Kesselwandung anzugreifen beginnt. So sollen nicht mehr als 15% Glaubersalz, das sich zuweilen in natürlichen Wässern vorfindet und stets bei der Enthärtung gipshaltigen Wassers mit Soda entsteht, im Kesselwasser vorhanden sein, da die Ausscheidung des wasserfreien Sulfates Unfälle verursachen kann. Auch Kochsalz verhindert zuweilen, wenn es in größerer Menge vorhanden ist, die Dampferzeugung, und dann ist es nötig, um das gefürchtete Schäumen des Kesselinhaltes zu verhüten, öfters abzublasen. Natriumnitrat liefert durch Überhitzung Sauerstoff und salpetrige Säure, die das Eisen angreift, ohne daß die alkalische Reaktion des Speisewassers dies verhindern könnte, und ebenso wirken auch Soda, besonders zusammen mit Ätznatron, bei größerer Konzentration ungünstig auf die Armaturen ein und befördern das Schäumen des Wassers. Die Bildung von Calciumsilicat aus kieselsäurehaltigen Wässern kann durch Verwendung weichen Wassers vermieden werden, sonst bewirken auch andere gelöste Salze ein Aussalzen von gallertiger Kieselsäure. Man bläst daher das Kesselwasser von Zeit zu Zeit mittels der Abblaseventile ab und entfernt so mit den gelösten Salzen zugleich den abgeschiedenen Schlamm. Die Kesselsteinbildung wird durch das Abblasen nur dann verhindert, wenn weiches Flußwasser zur Speisung dient, da dieses allein wohl auch vermöge seiner gelösten Humusstoffe schlammförmige Ablagerungen bewirkt. Andere Wässer müssen entsprechend ihrem Gehalt auf andere Weise behandelt werden, wobei gelegentlich, nicht ständig im Wasser vorkommende Salze ebenfalls in Betracht gezogen werden müssen. Im ganzen genommen sind von den leichtlöslichen Salzen nur Kochsalz und Calciumchlorid unbedenklich, doch soll ihr Gehalt im Wasser auch nicht so groß sein, daß eine mehr wie 1,5grädige Lösung entsteht. **(Wasser und Gas 1911/12, 165;** vgl. **E. E. Basch, Chem.-Ztg. 37, 289** u. **296.)**

Über die Wasserenthärtung ohne chemische Zusätze durch Anwendung von Drucktemperaturen über 100°, dadurch bewirkte Zersetzung der Calcium- und Magnesiumbicarbonate

unter Austreiben der Kohlensäure, ferner Ausscheidung der bleibenden Härtebildner als Calciumsulfat und Magnesiumoxydhydrat infolge Überschreitung der Löslichkeitsgrenze siehe die näheren Angaben von **Höhn, Zeitschr. f. Brauwes. 1917, 189.**

Zum Reinigen und Enthärten von Wasser kombiniert man die beiden bekannten Verfahren der Behandlung mit nicht erhitzter Luft und des Schleuderns und erzielt so durch Abschleudern der noch nicht abgesetzten Teilchen einen besonders hohen Reinigungsgrad. **(D. R. P. Anm. H. 57 841, Kl. 85 b.)**

Nach **A. Kolb** ist die zweckmäßigste Kesselspeisewasserreinigung die Destillation, und zwar nach dem in **Zeitschr. f. Turbinenwes. 1920, Heft 7,** beschriebenen Verfahren von **Josse.** Destilliertes Wasser greift übrigens das Eisen am stärksten an, weil es am meisten Sauerstoff zu lösen vermag. Um dies zu vermeiden füllt man den über dem Wasserspiegel befindlichen Raum des geschlossenen Speisewasserbehälters mit Stickstoff, der mit dem Dampf die Kondensationsanlage passierend mittels einer Luftpumpe wieder abgesaugt wird, so daß während des ganzen Vorganges die Kesselanfressungen bewirkende Luft ausgeschaltet wird. **(D. R. P. 321 774.)**

599.. Literatur und Allgemeines über Kesselstein.

Andés, L. E., Der Kesselstein, seine Entstehung und Verhütung. Wien und Leipzig 1910.

Zur Frage der Abscheidungsprodukte aus Kesselspeisewässern siehe die mit zahlreichen Analysenergebnissen versehene Arbeit von **J. M. Rothstein in Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 540.**

Über Methoden zur Verhütung und Entfernung des Kesselsteinansatzes berichtet ferner **W. Dahse in Zeitschr. f. Dampfkesselbetr. 34, 501** u. **528.**

Die Mittel zur Bekämpfung des Kesselsteines bespricht **E. Basch** in **Zeitschr. f. Dampfkesselbetr. 35, 393.**

Über Bekämpfung des Kesselsteines siehe die Abhandlung von **K. Micksch, Zeitschr. f. Kohlens.-Ind. 1914, 23** u. **47.**

Ferner: Kesselstein und Mittel zu seiner Beseitigung und Verhütung in **Braunkohle 15, 201, 211** u. **219;** vgl. **Chem.-techn. Ind. 1916, Nr. 15/16, 2.**

Über Verhütung der Kesselsteinbildung siehe auch die Aufsatzfolge in **Zeitschr. f. Spir.-Ind. 1918, 433.**

Besonders sei noch hingewiesen auf die wertvolle Zusammenstellung aller durch deutsche Patente geschützten Kesselsteinmittel, die **W. Dahse** in **Zeitschr. f. Dampfk.- u. Masch.-Betr. 1911, 501** u. **528** veröffentlicht.

Aus warmem Wasser entweicht die Kohlensäure, und dadurch wird die Löslichkeit an Mineralsalzen derart verringert, daß sie sich ausscheiden und unter Einwirkung der Kesselfeuerung zusammensintern, wodurch sich der Kesselstein, ein Gemenge von hauptsächlich schwefelsaurem Kalk und kohlensauren Salzen abscheidet. Abgesehen davon, daß diese Krustenbildung bei einer Dicke von nur 1 mm 15%, bei 6 mm Stärke jedoch einen Wärmeverlust von 40—60% ergibt, birgt diese Ansammlung mineralischer Stoffe an der Kesselwandung wegen der Möglichkeit lokaler Überhitzung die Gefahr von Kesselexplosionen.

Je nach der Herkunft des Wassers kennt man aber auch andere Arten dieser gefürchteten, in den Dampfkesseln zur Ablagerung gelangenden Salzgemenge (Barit-, Magnesia-, Tonerde-, Kieselsäure-, Mergel- und Kalkkesselstein). Ein fettfreier Kesselstein bestand z. B. aus 11,7 SiO_2, 2,8 Fe_2O_3 und Al_2O_3, 1,7 $CaSO_4$, 5,5 $CaCO_3$, 7,4 $MgCO_3$, 13,7 $Ca(OH)_2$, 56,4 $Mg(OH)_2$ und 0,7 Feuchtigkeit, ein krystallinischer Kesselstein enthielt auf 33% Calciumoxyd 7 Magnesiumoxyd, 4,4 Tonerde, 0,6 Kieselsäure, 51,7 Schwefelsäureanhydrid und 2,6 Wasser. Ein fettsäurehaltiges Kesselsteinpulver setzte sich nach einer Analyse von **A. Christ** zusammen aus 11,09 CaO, 9,79 MgO, 5,6 Fe_2O_3, 1,1 Al_2O_3, 0,98 PbO, 16 SiO_2, 1,71 SO_3, freiem und gebundenem Wasser, Kohlensäure, organischer Substanz, in Summe 7,91, schließlich 22,62 Fettsäuren und 23,84 Neutralfett. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 77.)**

Man bedient sich zur Vermeidung des Kesselsteinansatzes ausschließlich vorbeugender Maßnahmen, und zwar in erster Linie der Speisewasserreinigung auf mechanischem oder chemischem Wege (siehe Permutitverfahren **[606]**). Wo solche Anlagen äußerer Verhältnisse wegen nicht vorhanden sind, wird mit bestem Erfolge die von **Fresenius** angegebene und in **Journ. f. prakt. Chem. 1853, Nr. 2** beschriebene Methode des Zusatzes von Soda oder Pottasche zum Speisewasser angewendet, wobei man, was die Mengenverhältnisse anbetrifft, nur dafür Sorge zu tragen hat, daß die Soda stets in geringer Menge vorwaltet. Zu diesem Zweck bedient man sich einer einfachen Prüfungsmethode: Man versetzt eine nötigenfalls filtrierte Probe des dem Kessel entnommenen Wassers in zwei Portionen mit einer Sodalösung bzw. mit klarem Kalkwasser. Bleibt die erste Portion klar und wird die mit Kalkwasser versetzte Probe mäßig getrübt, so ist das Verhältnis das richtige, während im umgekehrten Falle so viel Soda zugesetzt werden muß, daß die Reaktion eintritt. Wenn die Trübung des Kalkwassers zu stark ist, muß die Sodamenge in der Folge herabgesetzt werden.

Gegenüber diesen beiden Verfahren der Vorreinigung des Speisewassers und des Sodazusatzes treten die Methoden der Anwendung kesselsteinansatzverhindernder Mittel in den Hintergrund. Zum Teil haben sie gar keine Wirkung, zum Teil jedoch sind sie, wie z. B. die wasser-

unlöslichen Stoffe (Kork, Holzmehl, Sand), schädlich und sind von der Verwendung auszuschließen, da sie den Kessel verunreinigen und die Rohrleitungen und Ventile verstopfen können. Diese Kesselsteingegenmittel äußern im besten Falle ebenso wie die Kesselinnenanstriche mit Asphalt- und Teerpräparaten, Petroleumrückständen, Graphit, Ölfarben usw. höchstens rostverhütende Wirkung oder dienen dazu, das Festbrennen des ursprünglich schlammigen Kesselsteines zu verhindern, so daß er dann in pulveriger Form abgelassen werden kann.

In neuerer Zeit verfährt man zur Entfernung des Kesselsteines in der Weise, daß man dem erkalteten Kesselwasser Soda beimischt, dann den Kessel wieder während 4—5 Tagen unter einen Dampfdruck von 2 Atm. bringt und nun abermals erkalten läßt, worauf sich der Kesselstein mit Schaber und Stahlbürste jeweils unter der Wasserlinie entfernen läßt, wobei das Wasser in dem Maße als die Arbeit fortschreitet, nach und nach entleert wird. **(P. Martel, Chem. Apparatur 1, 38.)** Dazu **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, II, 685.**

Verfehlt wäre es, nach dem Vorschlage von Klopsch durch Einführung von Kohlensäure in das Speisewasser die Bildung von Kesselstein verhindern zu wollen. Sie erhöht allerdings die temporäre Härte des Kesselwassers, die ihrerseits wohl Schlammausscheidung bewirkt, jedoch nur so weit, daß die Bicarbonate der Erdalkalien in unlösliche Monocarbonate übergeführt werden, wobei die Kohlensäure überdies die kesselsteinbildenden Eigenschaften des Gipses nicht zu stören vermag. Das kohlensaure Wasser würde im Gegenteil zu schweren Korrosionen Anlaß geben. **(K. Braungard, Chem.-Ztg. 35, 1178.)**

Nach **Feuerungstechnik 1922, 7** hat sich jedoch in Wasser gelöste Kohlensäure, namentlich bei Anwendung von Druck, als ausgezeichnetes Mittel zur Entfernung von Kesselstein mit großem Kalk und Kieselsäuregehalt, jedoch mit wenig Carbonat, auch dann erwiesen, wenn Soda oder Lauge nur geringen Erfolg hatten.

Um Oberflächenkondensationsanlagen stein- und schlammfrei zu halten, setzt man dem Kühlwasser Salzsäure zu und verhindert so, da sich leichtlösliche Chloride bilden, die Ausfällung dieser Salze beim Erwärmen des Kühlwassers. **(D. R. P. 331 292.)**

Die Entfernung gebildeten Kesselsteines erfolgt auf mechanischem Wege, z. B. durch Abklopfen mit besonderen Werkzeugen. Über mechanische Ablösung des schon gebildeten Kesselsteines mittels der Stichflamme des Knallgasgebläses, dessen Anwendung die Kesselwandungen nicht ungünstig beeinflussen soll, siehe **Chem.-Ztg. Rep. 1910, 27. (D. R. P. 197 440.)** Zur Entfernung von Kesselstein aus Aluminiumkochgefäßen erhitzt man sie auf hohe Temperatur und behandelt mit kaltem Wasser nach. **(J. Grossfeld, Chem.-Ztg. 44, 402.)**

Nach **D. R. P. 340 785** soll es auch gelingen, den Kesselsteinansatz dadurch zu verhindern oder zu vermindern, daß man durch das im Kessel verdampfende Wasser unter Zuhilfenahme der Kesselwand als Elektrode niedrig gespannten Wechsel- oder Drehstrom leitet.

600. Kesselsteingegenmittel mit organischen Zusätzen.

Zahllos sind die sog. Kesselsteingegenmittel, die besonders im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts, meist in betrügerischer Absicht, auf den Markt gebracht wurden. Dies gilt vor allem von den verschiedenen Antikesselsteinextrakten von **Javal frères** in Hamburg oder von dem Kesselsteinmittel von **S. Weber** in Chemnitz, das seinerzeit pro 100 kg mit 80 Mark bezahlt wurde, während sein wirklicher Wert etwa 8 Mark betrug. Zahllos sind auch die völlig nutzlosen Mittel von Art des Kesselsteinmittels von **Baudet in D. R. P. 17 888,** das **Knüll**sche Kesselsteinlösungsmittel, bestehend aus 53,3 g Kochsalz, 25,8 g Natriumsulfat, 15,9 g Soda, 10,7 g an organische Stoffe gebundenes Natron und 27,3 g organischer Stoffe, die Universal-Antikesselsteinmasse, die aus ranzigem, saurem Talg besteht. **(Engelking, Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1894, 957.)** Siehe ferner **Bellmer, Zeitschr. d. Verb. d. Dampfk.-Überwach.-Ver. 1883, 8—126; Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1894, 553; ebd. 1884, 1081** (Désincrustant, Lithoré actif, Extrait de végétaline, Antitartre, Poudre algeriénne, Eau aimantée usw.); über die Kesselsteinmittel: Lösin, Proferro und Lapidofag, siehe **Zeitschr. d. Dampfk.-Unters.- u. Versich.-Ges. 1908, 118.** Vernichtende Urteile über die Kesselsteingegenmittel, die aus Pflanzenextrakten bestehen, von Art des Tartigens, finden sich in **Zeitschr. f. Dampf.- u. Masch.-Betr. 1909, 489.**

Von den vielen mehr oder weniger wirksamen Mitteln zur Verhütung der Kesselsteinbildung in Dampfkesseln sei jenes erwähnt, das man nach **E. P. 23 618/1909** aus Bariumtannat mit oder ohne Zusatz von freier Gerbsäure oder auch von Natriumthiosulfat oder Natriumphosphat erhält. Das Bariumtannat wird hergestellt aus Bariumhydroxyd und einer Gerbstoff-, z. B. Quercitronlösung.

Eines der gerbstoffhaltigen Antikesselsteinmittel enthält z. B. 12,24% Natriumhydrat und 3,49% Gerbstoff und läßt sich leicht durch Mischen von 25 Tl. gewöhnlichen Kastanienholzextrakt und 100 Vol.-Tl. 23grädiger Natronlauge erzeugen. **(F. Kopecky, Kollegium 1907, 185.)**

Ein anderes derartiges Kesselsteingegenmittel, das unter dem Namen Geysir-Litholyse in den Handel kommt und nach dem Gutachten des bayerischen Revisionsvereins unter ungünstigen Umständen zu Wärmestauungen und damit zur Überhitzung der Kesselwandungen führen kann, enthält als Hauptbestandteil an eine anorganische Säure (Salz-, Schwefel-, Phosphor-, Kieselsäure) gebundenes Zink neben Eisen, Mangan, Aluminium, Alkalien, Erdalkalien und Magnesium und neben einer organischen gerbstoffhaltigen Substanz. **(Zeitschr. f. Dampfk.- u. Masch.-Betr. 33, 288.)**

Zur Verhinderung festen Kesselsteinansatzes gibt man dem Speisewasser nach **D. R. P. 177 511** Catechin, nach **D. R. P. 182 022** Catechu und Bleiglanz, nach **D. R. P. 186 619** das Kondensationsprodukt von Polysacchariden (Bassorin) mit Formaldehyd zu.

Als Kesselsteingegenmittel soll sich nach **Norw. P. 81 101** ein Präparat eignen, das man erhält, wenn man Kartoffeln oder ähnliche organische Stoffe mit dem gleichen Gewicht Alkalilauge und der doppelten bis sechsfachen Menge Catechu erhitzt, bis unter Wärmeentwicklung die Reaktion eintritt.

Zusätze von Salzen (Kochsalz, Bariumchlorid) mit Tannin und Kartoffeln oder anderen schleimgebenden Stoffen soll sich gut bewährt haben, da in dieser Kombination das Tannin die Chloride vor Dissoziation schützt, und die Schleimzusätze den entstehenden Schlamm in der Schwebe halten. Allerdings entwickelt sich bei diesem Verfahren Kohlensäure, die die Kesselwände erfahrungsgemäß stark angreift.

In **Techn. Rundsch. 1905, 135** empfiehlt **Th. Knösel** angelegentlich, dem Kesselspeisewasser im Vorwärmer so viel Sulfitzellstoffablauge zuzusetzen, daß es schwach gelblich gefärbt erscheint; dieser Zusatz soll nicht nur alle kalksteinbildenden Salze des Speisewassers ausscheiden, sondern auch lösend auf alte Kesselsteinkrusten einwirken.

Nach einem anderen Verfahren (**F. P. 458 275**) kocht man zur Herstellung eines Kesselsteinmittels Holzabfälle unter einem Druck von 15—20 Atmosphären während 2—3 Stunden mit Natronlauge, entfernt diese, laugt den Rückstand mit heißem Wasser aus und verwendet den Extrakt nach entsprechender Verdünnung als Zusatz zum Speisewasser.

Nach **D. R. P. 88 435** sollen Phenole, Kresole oder Xylenole dem Speisewasser zugesetzt, ebenso die Bildung von Kesselstein verhüten wie das Rosten der Kesselwände.

Über ein Kesselsteinmittel aus Stärke, Wasser und Paraffin siehe **Tonind.-Ztg. 1898, 478.** Vgl. **W. Niemand, Bayer. Brauer.-Journ. 1898, 542:** Das Präparat besteht aus 71 Tl. Pottasche, 21,5 Tl. Soda, 2,5 Tl. Ätzkali, 3 Tl. phosphorsaurem Kali, 0,5 Tl. Schwefelkalium und 1,5 Tl. Schlempekohle.

Zum Weichmachen des Wassers verwendet man Gemische von kieselsauren, kohlensauren und ätzenden Alkalien mit einer Harzseifenlösung. Nach **D. R. P. 168 747** wird zur Herstellung der letzteren Kolophonium nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile so lange erhitzt, bis es eine dunkelbraune Masse bildet und keine stechenden Dämpfe mehr ausstößt, dann löst man es in dem Gemenge der Alkalien. Das Präparat soll zur Bildung eines flockigen Niederschlages führen, der beim folgenden Kochen fest wird und sich leicht entfernen läßt.

Zur Verhütung der Kesselsteinbildung wird nach **D. R. P. 229 428** eine Mischung von Agar-Agar und Carragheenmoos verwendet. Das gemahlene Gemenge soll, dem Speisewasser zugeführt, alten Kesselstein lösen, die Bildung von neuen Ansätzen verhindern, den Härtegrad des Wassers heruntersetzen und durch Ausfüllung der Metallporen die wasserumspülte Fläche glätten.

Über die Herstellung eines Kesselsteinmittels, dessen Hauptbestandteile Soda, Glaubersalz, Ammoniak und Naphthalin sind, siehe **D. R. P. 265 718.**

Zur Verhütung der Bildung fester Kesselsteinkrusten wurde auch vorgeschlagen, dem Speisewasser die bei der Glycerindestillation erhaltenen Rückstände zuzusetzen. (**D. R. P. 81 695.**)

Zum Entfernen von Kesselstein aus Siederöhren, Verdampfern und Kondensatoren verwendet man nach **D. R. P. 268 197** ein verkochtes Gemenge von 5 kg verseiftem Fett oder Harz, 2 kg Petroleum und einer Lösung von 4 kg Salpetersäure und 10 kg Salzsäure in 100 l Wasser.

Nach **F. P. 447 088** eignet sich ein Gemenge von 100 Tl. Schweine- oder Pferdefett, 3—10 Tl. Kienruß oder Graphit und 1—5 Tl. Benzin, Petroleum- oder Mineralöl in der Menge von 30 g 1000 l des Speisewassers zugesetzt, zur Ablösung des Kesselsteines und zur Verhütung seiner Bildung.

Nach **D. R. P. 271 192** setzt man dem Kesselspeisewasser zum Lösen des Kesselsteines, ein Gemenge von 2 Tl. Teerölen (spez. Gewicht 1,09) und 1 Tl. Petroleum (spez. Gewicht 0,805) zu und erhält so eine Masse, die dasselbe spez. Gewicht wie das Speisewasser bei 30° hat (0,995), so daß sich das Mittel gleichmäßig im Wasser verteilt und sämtliche Wandungen berührt, ohne sich zu Boden zu setzen oder auf dem Wasser zu schwimmen.

Mit dem Verfahren **Pistre** (Zusatz von Steinkohlenteer zum Kesselspeisewasser) wurden nach einem Referat in **Zentr.-Bl. 1919, II, 787** gute Erfahrungen gemacht. 500 g und evtl. auch mehr des Teeres genügen für 1000 l Wasser (Arbeitszeit des Kessels 1 Monat) und bewirken die Absetzung des alten und entstehenden Kesselsteines in schlammigem Zustande am Boden des Kessels. Der Teer hat überdies den Vorteil, die Eisenteile vor dem Verrosten zu schützen.

Eine günstige Einwirkung auch des Petroleums oder der chromsauren Salze auf den Kesselstein ist nicht zu leugnen, doch sind diese Mittel entweder, wie die Chromsalze, zu teuer und giftig, oder wie jene, die Petroleum enthalten, im Gebrauch feuergefährlich und wenig wirksam, wenn man nicht größere Mengen verwendet, die dann wieder zu verschiedenen Unzuträglichkeiten führen können. Es wurde daher seitens der maßgebenden Stellen des öfteren vor Anwendung solcher Kesselsteinmittel gewarnt. (**Techn. Rundsch. 1905, 112.**)

601. Anorganische Kesselsteingegenmittel. — Kesselinnenanstriche.

Ein Mittel zur Verhütung des Kesselsteinansatzes und zur Lösung vorhandenen Kesselsteines besteht nach **Ö. P. Anm. 1104/08** aus einer Graphitmasse, die $^1/_{10}$ bis $^1/_{12}$ Tl. Bimsstein und $^1/_{12}$ bis $^1/_{20}$ Tl. Aluminiumbronze beigemengt enthält.

Nach einer Notiz in **Tagesztg. f. Brauer. 1918, 465** wird der Kesselsteinbildung in wirksamer Weise dadurch vorgebeugt, daß man unmittelbar nach einer gründlichen Kesselreinigung fein gemahlenen Graphit in das Frischwasser streut, der mit ihm kreisend die Wände des Kessels glättet, so den Steinansatz verhindert und auch alten Stein durchdringend die Krusten lockert, so daß sie sich leicht entfernen lassen.

Zur Verhinderung der Kesselsteinablagerung setzt man dem Kesselwasser seine Leitfähigkeit erhöhende, die Kesselwandungen nicht angreifende, feingepulverte oder kolloidal gelöste Metalle (Zn, Al) bzw. Graphit oder Kohle zu. **(D. R. P. 310 812.)**

Zur Verhinderung des Ansetzens von Kesselstein an den Wandungen von Röhren oder Kesseln setzt man dem zu verdampfenden Wasser pro Kubikmeter 12 g Ätznatron und 12 g Ruß zu, an dem sich die Ausscheidungen niederschlagen. **(D. R. P. 320 739.)** Nach dem Zusatzpatent schmilzt man, um den Ruß in feinere Verteilung zu bringen, einen pulvrig eingetrockneten Brei aus 120 Tl. Ruß, 300 Tl. Wasser und 500 Tl. Krystallsoda unter Zusatz von 80 Tl. Wasser, gießt die Schmelze in Formen und erhält so haltbare Stücke, die sich in der Menge von 1 kg in 10 cbm Kesselspeisewasser eingebracht in ihm lösen und den Ruß gleichmäßig verteilt zur Abscheidung bringen. **(D. R. P. 322 584.)**

Nach **D. R. P. 239 905** wird dem Speisewasser zur Verhinderung der Kesselsteinbildung Natriumsulfat oder ein anderes leichtlösliches Alkalisulfat beigegeben. Wenn in dem Wasser außer Gips auch Kalk vorhanden war, so muß eine entsprechende Vorbehandlung eintreten.

Nach **D. R. P. 265 785** entfernt man den Kesselstein zweckmäßig in der Weise, daß man auf die Inkrustationen Sodalauge aufträgt, den Kessel mit Wasser beschickt und die Kesselsteinanlagerungen dadurch lockert, daß man den Druck im Kessel periodisch ansteigen und abfallen läßt.

Zur Beseitigung von kalkhaltigen Steinansätzen in Verdampfapparaten kocht man diese mit einer salzsäurehaltigen Kieseritlösung aus, wodurch das vorhandene Calciumcarbonat in Gips verwandelt wird, was eine Volumenvergrößerung bedingt, so daß die Steinansätze zermürben und abbröckeln. **(D. R. P. 326 019.)**

Nach **E. P. 164 382** setzt man dem Kesselspeisewasser, um den Steinansatz zu verhindern, geringe Mengen Schwefelsäure, Aluminiumsulfat oder Natriumbisulfat zu, und bewirkt so, daß geringe Kohlensäuremengen in dem Wasser gelöst bleiben.

Günstige Erfahrungen, was die Konsistenz des Kesselsteines anbetrifft, wurden auch nach **M. Richter** mit chromsauren Salzen gemacht, jedoch nur was die leichte Abklopfbarkeit des Steines betrifft; von einer Verhinderung seiner Bildung kann natürlich nicht die Rede sein **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 1289.)**

Ein im Handel befindliches Kesselsteingegenmittel mit Namen Kesporit hat sich nach **W. Schirmer** dank seiner mechanischen Wirksamkeit insofern gut bewährt, als es die Bildung fester Steinmassen verhindert. **(Wochenschr. f. Brauer. 37, 267.)**

Zur Vermeidung der Bildung gipshaltigen Belages an Heizflächen bei Verdampfungsprozessen setzt man der Flüssigkeit Gipskrystalle zu oder erzeugt diese in ihr durch einmaligen Zusatz einer kleinen Menge Kalkwasser und erreicht so, daß die schwebend erhaltenen Kryställchen den sich aus dem Wasser abscheidenden Gips an sich binden. So genügt z. B. 1 kg Kalk, um das Magnesiumsulfat von 10 000 l Seewasser in Gips zu verwandeln, der sich in Form kleinster Krystalle ausscheidet. **(D. R. P. 336 204.)**

Die sog. Kesselsteinfarben, d. s. Kesselinnenanstrichpräparate, die nicht verseifbare Öle und Fette, meist mineralischer Abstammung, ferner Teer, Graphit und Kienruß enthalten und möglichst ohne flüchtige Stoffe (Benzin, Benzol) hergestellt sein sollen, wirken, wenn sie aus möglichst wenig Komponenten zusammengesetzt und hitze- und wasserbeständig sind, rein mechanisch dadurch, daß sie wie die meisten anderen Anstrichfarben zwischen Kesselwandung und Wasser eine Isolierschicht bilden. **(Farbenzt. 1917, 417.)**

W. Kohen warnt in **Chem.-Ztg. 39, 121** vor der Anwendung von Kesselanstrichmitteln unbekannter Zusammensetzung und verwirft auch alle anderen derartigen Präparate, da sie durch jeden entsprechenden Anstrich, der dieselben Dienste leistet, ersetzt werden können.

Als Innenanstrich für Dampfkessel eignen sich, wenn auch der Wert aller dieser Mittel zur Verhinderung des Kesselsteinansatzes immer nur ein geringer ist, nach **Seifens.-Ztg. 1912, 640** ein verschmolzenes Gemenge von 10 Tl. Harz, je 1 Tl. Graphit und Rebenschwarz und 2,5 Tl. Talg, gelöst in 100 Tl. kochendem Gasteer; ein anderes abstoßend wirkendes Präparat besteht nach **Farbe und Lack 1912, 262** aus einem Gemenge von Graphit und Harzöl oder einem anderen magern Bindemittel.

Übrigens will schon **Schreiber** nach **Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 1755** durch einen Dampfkessel-Innenanstrich mit einem Gemenge von Teer und 20% Abfallfett sehr gute Resultate erzielt haben, der Kesselstein setzte sich als Schlamm zu Boden oder es bildeten sich nur dünne, leicht entfernbare Krusten, wenn man den Anstrich etwa alle 4 Wochen (!) erneuerte.

Nach **D. R. P. 142 720** erhält man eine andere solche Anstrichmasse für das Innere von Dampfkesseln aus je 1 Tl. Tran, Pferdefett, Paraffin, Zinkweiß und Kienruß, $1^1/_2$ kg Regenwasser, 4 kg Graphit und 100 g Carbolsäure, also aus einer Emulsion, die mit kochendem Wasser einen zähen Brei bildet, auf dem sich kein Kesselstein ansetzen kann. Doch haben alle diese Anstriche der öligen Bindemittel wegen keinen besonderen Wert, da sie nur von sehr geringer Haltbarkeit

sind und sogar oft durch Verunreinigung des Kesselwassers, Verstopfung der Wasserstandgläser usw. Schaden verursachen können.

Ein anderes, unter dem Namen „Anticorrosivum" im Handel befindliches Anstrichmittel für Dampfkesselinnenwandungen setzt sich nach **Welwart, Seifens.-Ztg. 1912, 663** u. **1150** zusammen aus 72% Rohbenzol, 26% organischen Stoffen und 2% Blei- und Kalkoxyd, die mit den organischen Stoffen seifenartig gebunden sind. Oder man bestreicht die Dampfkessel innen mit einem vermahlenen Gemenge von 110 Tl. Leinölfirnis, 130 Tl. Bariumsulfat, 50 Tl. Kreide, ebensoviel Graphit und Bleiweiß, 25 Tl. Bleiglätte und 10 Tl. Mangansuperoxyd und läßt vor Inbetriebnahme des Kessels die Farbe gut trocknen. Auch in dieser Mitteilung wird auf den geringen Wert aller dieser Mittel hingewiesen.

Eine Dampfkessel-Innenanstrichmasse zur Verhütung von Kesselsteinbildung besteht aus einem erwärmten Gemenge von Graphit, Teeröl und Asphalt mit Tetrachlorkohlenstoff als Verdünnungsmittel. **(D. R. P. 161 058.)**

Ein Kesselanstrichmittel zur Verhinderung von Steinansatz besteht aus einem Gemenge von 1 kg Graphit, 2 kg Milch und 20 g Carbolsäure. Der Anstrich haftet 3—4 Monate auf dem Kesselblech. **(D. R. P. 171 617.)**

602. Chemische Wasserenthärtung allgemein.

Über die chemischen Wasserreinigungsverfahren berichtet **E. O. Rasser** im **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 102, 381** u. **393,** ferner in **Zeitschr. d. Ver. Gas- u. Wasserfachm. 57, 5.**

Über die Wasserenthärtung auf kaltem Wege siehe **H. Liers, Chem.-Ztg. 1920, 827.**

Die Beseitigung der Härtebildner des Wassers auf chemischem Wege erfolgt durch Zusatz von alkalisch wirkenden Stoffen, die mit jenen, aber auch mit den anderen im Wasser vorhandenen Substanzen (Eisen, Mangan usw.) in Wechselwirkung treten. Je nach der Art des Zusatzes unterscheidet man das Kalk-Soda- von dem Kalk-Barytverfahren, abgesehen von kaum ausgeübten Methoden, die weiter unten erwähnt sind. Als derartiger Wechselwirkungsprozeß sind auch die Permutitverfahren **[606]** anzusprechen.

Die Zusatzchemikalien sollen möglichst rein sein, besonders gilt dies vom Kalk, dessen Wirkung allein von der Zusammensetzung, also seiner Zugehörigkeit zur Klasse der reinen oder dolomitischen Kalke abhängt. In einem Magnesium-Calciumkalk setzt sich das Calcium wegen des vorhandenen Magnesiums erst dann um, wenn ein Minimum von Calciumcarbonat erreicht ist, denn dann erst reagiert es mit dem sauren Magnesiumcarbonat, und es bildet sich das neutrale Salz. Auf weiteren Zusatz wird Magnesiumhydroxyd gefällt. Der Wirkungswert des Kalkes für Wasserenthärtung hängt demnach von seinem Calciumoxydgehalt ab. **(E. Bartow** und **C. Scholl,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 673.)**

Wie kompliziert der scheinbar so einfache Vorgang der Wasserenthärtung ist, geht aus der großen Zahl der Einzelreaktionen hervor, die bei der Einwirkung von Kalk (I), Natronlauge (II), Soda, bei Anwesenheit von Sulfaten (III) und bei der Behandlung des Wassers mit Soda und Kalk (IV) nach Untersuchungen von **E. Bartow** und **J. M. Lindgren,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 928** vor sich gehen:

(I)
1. $Ca(OH)_2 + 2\,CO_2 = CaCO_3 \cdot H_2CO_3;$
2. $Ca(OH)_2 + CaCO_3 \cdot H_2CO_3 = 2\,CaCO_3 + 2\,H_2O;$
3. $Ca(OH)_2 + 2\,NaHCO_3 = CaCO_3 + Na_2CO_3 + 2\,H_2O;$
4. $2\,Ca(OH)_2 + MgCO_3 \cdot H_2CO_3 = 2\,CaCO_3 + Mg(OH_2) + 2\,H_2O\,.$

(II)
1. $2\,NaOH + 2\,CO_2 = 2\,NaHCO_3;$
2a. $2\,NaOH + CaCO_3 \cdot H_2CO_3 = Na_2CO_3 + CaCO_3 + 2\,H_2O;$
2b. $Na_2CO_3 + CaCO_3 \cdot H_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,NaHCO_3;$
3. $NaOH + NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O;$
4. $4\,NaOH + MgCO_3 \cdot H_2CO_3 = Mg(OH)_2 + 2\,Na_2CO_3 + 2\,H_2O\,.$

(III)
1. $Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2\,NaHCO_3;$
2a. $Na_2CO_3 + CaH_2(CO_3)_2 = CaCO_3 + 2\,NaHCO_3;$
2b. $2\,NaHCO_3 + MgSO_4 = MgH_2(CO_3)_2 + Na_2SO_4\,.$

(IV)
1. $Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2\,NaHCO_3;$
2a. $Na_2CO_3 + CaCO_3 \cdot H_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,NaHCO_3;$
2b. $2\,NaHCO_3 + MgSO_4 = MgCO_3 \cdot H_2CO_3 + Na_2SO_4;$
3. $Ca(OH)_2 + CaCO_3 \cdot H_2CO_3 = 2\,CaCO_3 + 2\,H_2O;$
4. $2\,Ca(OH)_2 + MgCO_3 \cdot H_2CO_3 = Mg(OH)_2 + 2\,CaCO_3 + 2\,H_2O\,.$

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen liegen folgende Verhältnisse vor: Das im Wasser als Oxydul vorhandene, an Kohlensäure gebundene Eisen ist in Wasser löslich und wird durch die Luft zu Eisenoxydhydrat oxydiert und in dieser Form ausgeschieden. Zur Enteisenung von Wasser braucht man es demnach nur mit Luft in innige Berührung zu bringen und sodann zu

filtrieren. Die im Wasser vorhandenen Carbonate und Sulfate des Kalkes und Magnesiums werden durch Zusatz von Ätzalkali, Soda und kohlensaurem Baryt in lösliche Verbindungen umgewandelt, die in den Kessel gelangen und in unlösliche Verbindungen, die man abfiltriert. Das Kalk-Sodaverfahren eignet sich daher für alle Fälle, da es nicht nur die Kesselstein bildenden Salze, sondern auch Eisen, freie Kohlensäure und Kieselsäure beseitigt, während nach dem Barytverfahren bei gleichzeitiger Anwendung von Kalk die Kieselsäure nicht uuschädlich gemacht wird. Überdies ist das Barytverfahren mit dem unlöslichen, giftigen Baryt als wirksamem Bestandteil teuerer und der Baryt setzt sich schwerer um als Kalk und Soda. Je nach der Art des Wassers kann natürlich das Kalk-Barytreinigungsverfahren dem Kalk-Sodaverfahren auch überlegen sein, wie langjährige Beobachtungen von **Ch. Chorower** im Elektrizitätswerk zu Barzelona erwiesen. **(Zeitschr. f. Dampfk.- u. Masch.-Betr. 38, 107.)**

Das Permutitverfahren kommt nur in Frage, wo das Wasser ausschließlich Gips enthält. Die Kesselsteinlösemittel sind abzulehnen, da ihre Kosten in keinem Verhältnis zu ihrer Wirkung stehen. In **Zeitschr. f. Dampfk.- u. Masch.-Betr. 37, 171, 205** u. **241** beschreibt **M. Igel** die auf diesen Grundlagen konstruierten Reinigungsvorrichtungen für Kesselspeisewasser.

Zur Entfernung des Magnesiumchlorides aus Kesselspeisewasser genügt gebrannter Kalk allein nicht, da das entstehende Calciumchlorid selbst auch ein Härtebildner ist. Soda allein wandelt das Magnesiumchlorid in Carbonat um, das im Kessel unter Entwicklung der schädlichen Kohlensäure zersetzt wird. Kalk und Soda gleichzeitig geben jedoch die beiden unlöslichen Verbindungen Magnesiumhydroxyd und Calciumcarbonat mit dem unschädlichen Kochsalz als Nebenprodukt. Zur Entfernung der sich allmählich aufspeichernden Kochsalzmengen, die man durch Titration oder mittels des Aräometers bestimmt, muß man zeitweilig einen Teil des Kesselinhaltes ablassen. Ein anderes, jedoch teuereres Verfahren zum Unschädlichmachen des Magnesiumchlorides besteht in der Anwendung von Ätznatronlauge; jedenfalls ist es nötig, das Chlormagnesium aus dem Wasser zu entfernen, da es in der Kesselsteinmasse, besonders in Höhe der Wasserlinie, Korrosionen des Kessels bewirkt. **(E. Basch, Zeitschr. f. Dampfk.- u. Masch.-Betr. 45, 461.)**

Über die Wirkung des Magnesiumchlorides als Salzsäurebildner im Kesselspeisewasser und die Minderung der schädlichen Wirkung durch teilweise Belassung des Kalkes im Speisewasser siehe **C. S. Wolff, Zeitschr. f. Dampfk.- u. Masch.-Betr. 33, 333.**

Über die Wirkung des Magnesiumchlorides im Kesselspeisewasser siehe auch die Angaben von **H. Ost** als Erwiderung auf **Blumentals** Ansicht, daß bei hohen Kesseltemperaturen im Sinne der Gleichung

$$MgCl_2 + H_2O = MgClOH + HCl$$

Salzsäure frei wird, die die Kesselwandungen angreift, in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1921, 396.**

Zur Reinigung von Kesselspeisewasser nach den chemischen Methoden kann man die Chemikalien entweder direkt in den Kessel eintragen und sie z. B. mit dem Speisewasser einführen, oder man kann Wasser und Chemikalien in einem Vorratsbottich zur chemischen Umsetzung und folgenden Sedimentation vereinigen, man kann ferner nach der intermittierenden Methode die Chemikalien abwechselnd dem in zwei Bottichen befindlichen Speisewasser zusetzen, so daß sich Reaktion und Sedimentation in Zwischenpausen vollziehen, und schließlich arbeitet man nach dem kontinuierlichen Verfahren in der Weise, daß man die Chemikalien dem Wasser zusetzt, während es in den Apparat läuft. In letzterem Falle erfolgen hierbei gleichzeitig chemische Reaktion, Sedimentation und Klärung. Die Ausführung dieser und der mechanischen Wasserreinigungsmethoden ist nach einer Arbeit von **J. O. Handy** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 741** kurz beschrieben.

Eine Vorrichtung zum Zumessen von dickflüssigen Chemikalien für Zwecke der Wasserreinigung ist in **D. R. P. 160 131** und **161 742** beschrieben.

603. Kalk-Sodaverfahren.

In **Chem.-Ztg. 36, 333** bespricht **G. Schwarzer** die Reinigung des Wassers nach dem Kalk-Sodaverfahren sowie die Klärung trüben Wassers mittels schwefelsaurer Tonerde und die Verbesserung dieses Verfahrens durch Zusatz von Carbonatschlamm bzw. von Tonerdehydrat zur Erzielung besserer Ausflockung und schnellerer Sedimentation.

Über die Bestimmung der Größe der Kalk- und Sodazusätze zum Kesselspeisewasser siehe **F. Hundeshaagen, Chem.-Ztg. 1909, 901.**

Über die Art der Bestimmung der in dem zu enthärtenden Wasser vorhandenen Bestandteile vor Anwendung des Kalk-Sodaverfahrens siehe **F. A. Anderson**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 204.**

In **D. R. P. 7343** ist die Behandlung des Kesselspeisewassers je nach seiner Eigenart und nach seinem Gehalt an Steinbildnern beschrieben. Es ist darauf hingewiesen, daß gips- und calciumbicarbonathaltige Wässer mit eben zureichenden Kalkmilchmengen, Magnesiawässer mit überschüssiger Kalkmilch behandelt werden sollen, ebenso wird vorgeschlagen, Wässer, die Humussäure enthalten, auf 90° vorzuwärmen oder Luft durchzuleiten und dann erst mit Kalkmilch zu fällen.

Zur praktischen Enthärtung von Wasser bringt man am Vorabend das zu verwendende Wasser mit der nach dem Gehalt des Wassers am Kalk, Magnesia, freier Kohlensäure und Carbonathärte berechneten Menge Kalkwasser und Sodalösung zusammen, rührt gut durch, hebert am nächsten Morgen die klare Flüssigkeit vom Bodensatz ab und erhält so, wenn die Zusätze richtig bemessen wurden, eisenfreies, weniger als 5° hartes Wasser. Diese einfache Methode war in Verbindung mit der Prüfung des gereinigten Wassers mittels Ammoniumoxalates, Lackmuspapiers und Clarkscher Seifenlösung vor Etablierung der eigens angelegten Enthärtungsanlagen allgemein z. B. zur Reinigung des Lokomotivspeisewassers in Verwendung **(Klut, Pharm. Ztg. 1907, 951.)**

Es ist zu beachten, daß kalte Sodalösung der kritischen Konzentration 1 : 1000 nach **Heyn** und **Bauer** im Gegensatz zu höher konzentrierter oder kochender Sodalösung Eisen stark angreift. Bei hoher Temperatur und hohem Druck entsteht ferner aus Soda Ätznatron, das für sich, und freie Kohlensäure, die bei Gegenwart von Sauerstoff stark aggressiv wirkt, so daß sodahaltige oder mit Soda enthärtete Wässer unter gewissen Bedingungen ähnlich schädlich auf die Dampfkesselwandungen einwirken können wie salpetersaure oder schwefelsaure Salze oder magnesiumchloridhaltiges Wasser. Es ist ferner beim Reinigen des Kesselspeisewassers nach dem Kalk-Sodaverfahren darauf zu achten, daß der Kalk keine Kieselsäure enthält, da diese in stark alkalischer Lösung gallertartig ausfällt und mit dem Wasser in den Kessel transportiert zu Schlammbildungen Anlaß gibt. Auch evtl. Zuckergehalt des Speisewassers wirkt dadurch schädlich, daß sich an den feuerberührten Stellen Zuckerkohle abscheidet. **(G. Frantz, Zeitschr. f. Dampfk.- u. Masch.-Betr. 36, 239 ff.)**

Weitere Erläuterungen über die chemischen Vorgänge bei der Reinigung des Speisewassers mit Kalk und Soda bringt **E. Basch** in **Chem.-Ztg. 1910, 645.**

Eine Wasserreinigungsvorrichtung, die mit Kalk, Soda und Aluminiumsulfat oder Eisensulfat als Reagenzien in zwei verschiedenen Gefäßen arbeitet, ist in **E. P. 180 420** beschrieben.

Die an Stelle der Soda zur Kesselspeisewasserreinigung in Betracht kommenden Ersatzmittel bespricht **C. Braungard** in **Chem.-Ztg. 44, 334.**

Zur Herstellung von getrocknetem und entfettetem Carbidkalkschlamm für Zwecke der Wasserreinigung trocknet man ihn zwecks Zerstörung der in ihm enthaltenen Fette und organischen Verbindungen bei 120—200° und erhält so, da auch der fettsaure Kalk während der Trocknung hydrolytisch gespalten wird, ein reines, überdies auch kohlensäurefreies Calciumoxyd von 97—99%. **(D. R. P. 152 460.)** Vgl. **Zusatz D. R. P. 167 558 (Bd. I, 649).**

In einfachster Weise kann man, wenn die Härte des Wassers nur von Kalk- oder Magnesiumsalzen herrührt, die Enthärtung dadurch bewirken, daß man so viel Gramm gebrannten Kalkes als Kalkmilch auf 1 hl Wasser verwendet, als deutsche Härtegrade vorhanden sind. **(A. Gawalowsky-Raitz, Feuerungstechnik 8, 25, 26.)**

Der Nachteil des Kalk-Sodaverfahrens ist die Entstehung von Glaubersalz, das im Kesselspeisewasser verbleibt. In dieser Hinsicht ist ihm das Kalk-Barytverfahren überlegen, da bei seiner Ausführung die Härtebildner ausgefällt werden, ohne daß sich lösliche Nebenprodukte bilden, wogegen bei der Permutitenthärtung am meisten lösliche Salze entstehen (Soda und Glaubersalz). Durch tägliches Ablassen von etwa 1,5 cbm Kesselwasser, wodurch sich allerdings die Kosten der Permutitreinigung erhöhen, läßt sich dieser Übelstand beseitigen **(E. Basch, Chem.-Ztg. 36, 769.)**

604. Kalk-Baryt- und andere Enthärtungsverfahren.

Über die Verwendung von Bariumchlorid allein zur Beseitigung der Gipshärte des Kesselspeisewassers siehe die ersten Angaben von **Rühlmann in Dingl. Journ. 174, 399;** zusammen mit Salzsäure wurde das Chlorbarium schon 1855 als Kesselsteinmittel verwandt. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1855, 1174.)**

Auf die Verwendung von Soda und Bariumchlorid als Wasserenthärtungsmittel wies zuerst **F. Varrentrapp** hin. **(Jahr.-Ber. 1866, 497.)**

Vgl. auch das Gutachten über das erstmalig bei **de Haen** in größerem Maßstabe ausgeführte Kalkmilch-Bariumchlorid-Wasserreinigungsverfahren in **D. Ind.-Ztg. 1878, Nr. 22.**

Über die Behandlung des Kesselspeisewassers mit Bariumsulfid, Zusatz von Schwefelsäure, wodurch Calciumsulfid entsteht, das durch Kohlensäure des Wassers gefällt wird, so daß Schwefelwasserstoff entweicht, siehe **D. R. P. 8492.**

Die Anwendung des kohlensauren Baryts zur Wasserreinigung durch Umsetzung und Fällung des schwefelsauren Kalkes hat den Vorteil, daß man der Notwendigkeit, das Kesselwasser öfter abzulassen, enthoben ist, da neben dem Calciumcarbonat zugleich Bariumsulfat zur Ausscheidung gelangt, und demnach kein lösliches Sulfat im Wasser verbleibt. Das Verfahren arbeitet bei gleichzeitiger Anwendung von Kalk zur Entfernung der ursprünglich im Wasser vorhandenen Carbonate befriedigend, jedoch zu teuer. **(Terhart, Zeitschr. f. Dampfk.- u. Masch.-Betr. 1904, 327.)**

Siehe auch das Verfahren zur Wasserreinigung mittels pulverförmigen kohlensauren Baryts, der in einer besonderen Vorrichtung durch eine nach oben strömende Wassersäule in der Schwebe gehalten wird und mittels Ätzkalkes nach **D. R. P. 338 994.**

Der Vorschlag, Kesselspeisewasser durch Zusatz von Bariumcarbonat vom Gips zu befreien, stammt von **Wurtz,** der diese Methode ursprünglich zur Reinigung des Kupfervitriols von Eisen anwandte. **(Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 622.)**

Es wurde ferner vorgeschlagen zum Reinigen und Weichmachen von Wasser den Kalk durch zugesetzte Fluoralkalien, Kryolith oder Fluorwasserstoffsäure als unlösliches Calciumfluorid niederzuschlagen. **(D. R. P. 51 601.)**

Zur Neutralisation von Säure und zur Fällung von Salzen aus Wasser verwendet man nach **A. P. 1 399 266** eine Lösung von 430—450 Tl. Ätznatron, 26—30 Tl. Natriumsulfat, 1,5—2 g Natriumphosphat und 0,01 g Tannin in 1000 Tl. Wasser.

Zum Klären und Reinigen von Wasser versetzt man es zuerst mit Wasserglas und fällt so schon Kalk-, Magnesia- und Eisenverbindungen aus, fügt dann Kieselfluoraluminium bis zur neutralen oder schwachsauren Reaktion hinzu und erhält so kolloidale Niederschläge, die die organischen färbenden Bestandteile des Wassers mit sich niederreißen. Für Genußzwecke werden die in Lösung gebliebenen Reste von Kieselsäurehydrat oder Kieselfluoraluminium vor der Filtration durch Zusatz von Kalkwasser entfernt. **(D. R. P. 224 192.)**

Zum Klären und Reinigen von Wasser versetzt man dieses zuerst mit den durch Alkali wasserlöslich gemachten, aus Holzteeren und Holzteerölen durch Einwirkung von Luft in der Wärme gewonnenen Produkten und setzt dann bis zur neutralen oder schwachsauren Reaktion freie Kieselfluorwasserstoffsäure oder ihre wasserlöslichen Metallsalze zu. Man kann auch umgekehrt verfahren und vermeidet in beiden Fällen die Bildung krystallinischer Niederschläge, die bei den älteren Methoden Ursache mangelhafter Reinigung waren, da sie in der Schnelligkeit des Absetzens die Schwebestoffe nicht mitreißen konnten. Überdies haben die Holzteerprodukte auch den Vorteil, desinfizierend zu wirken. **(D. R. P. 236 754.)**

Der zur Enthärtung von Kesselwasser empfohlene Barium-Alumino-Ferro-Aluminat-Ferrit wirkt, da es in seinen wasserlöslichen Anteilen wesentlich aus Soda und Wasserglas besteht, nicht nur enthärtend, sondern auch entgipsend. **(Zentr.-Bl. 1920, II, 172.)**

Zur Reinigung des Kesselspeisewassers von Kalk- und Magnesiumsalzen wurde auch die Verwendung eines Gemenges von Aluminiumsulfat und Natronlauge vorgeschlagen, die nach den Gleichungen

$$Al_2(SO_4)_3 + 8\,NaOH = Al_2O_4Na_2 + 3\,Na_2SO_4 + 4\,H_2O;$$
$$CaH_2(CO_3)_2 + Al_2O_4Na_2 + 2\,H_2O = CaCO_3 + 2\,Al(OH)_3 + Na_2CO_3;$$
$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$

unter gleichzeitigem Luftdurchleiten zur Einwirkung gebracht wurden. In 12—24 Stunden lassen sich so in der Tat 98% der vorhandenen Salze niederschlagen. Es wurde ferner versucht, dem Kesselspeisewasser zur Entfernung der Magnesiumsalze Soda und Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ zuzusetzen. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 12, 175.)**

Die Entkalkung des Wassers mittels Kochsalzes vollzieht sich in der Weise, daß sich der Ätzkalk, der neben dem Calciumcarbonat bei der Lösung von Calciumcarbonat in Wasser entsteht, entsprechend den Gleichungen:

$$2\,CaCO_3 + H_2O \rightleftarrows Ca(OH)_2 + CaH_2(CO_3)_2;$$
$$Ca(OH)_2 + 2\,NaCl \rightleftarrows CaCl_2 + 2\,NaOH \quad \text{und} \quad CaH_2(CO_3)_2 + 2\,NaOH = CaCO_3 + Na_2CO_3 + H_2O$$

zu Calciumchlorid und Ätznatron umsetzt, worauf letzteres das in Lösung befindliche Calciumbicarbonat als neutrales Carbonat ausfällt. Das Kochsalz fällt also zunächst die Hälfte des vorhandenen Calciums aus, so daß kein Bicarbonat mehr vorhanden ist und Soda und Calciumchlorid treten nunmehr in Wechselwirkung und nahezu das gesamte Calcium verschwindet aus dem Wasser. Etwas Calciumchlorid, sowie wenig Soda und Bicarbonat bleiben gelöst, weil von vornherein durch Einwirkung von freier Kohlensäure auf Calciumcarbonat Bicarbonat gebildet wurde. **(C. Gille, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 343.)**

605. Wasserentlüftung und -entsäuerung.

Die Ursache der schwersten Anfressungen des Kesselmateriales ist in den Gasen des Kesselspeisewassers, namentlich im Sauerstoff und in der Kohlensäure, zu suchen. Man entfernt diese Gase am besten auf chemischem Wege durch Eisenspanfilter oder mechanisch durch Aufkochen bzw. im Vakuum. In **Z. Ver. d. Ing. 64, 186** beschreibt **L. Jung** die zu diesem Zweck dienenden Apparate.

In permutitenthärtetem Wasser rostet Flußeisen bei höherer Temperatur wegen der größeren Sauerstoffaufspeicherung in dem Wasser stärker als in nicht enthärtetem Wasser, da bei Herabsetzung des Sauerstoffgehaltes durch Zusatz von Natriumsulfit weder bei Zimmerwärme noch bei Drucken bis zu 20 Atm. Rostangriff erfolgt. Es wäre demnach der Zusatz von Natriumsulfit zum Kesselspeisewasser zu erwägen, doch müßten vorher Großversuche Aufschluß darüber erteilen, ob die starke Anreicherung von Natriumsulfat im Kessel nicht zu Mißständen führt. **(O. Bauer und E. Wetzel, Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 33, 1.)**

Zur raschen Entfernung des im Wasser gelösten Sauerstoffes filtriert man das Wasser nach Zusatz von Natriumsulfit über geeignete poröse, mit Kobaltoxyd beladene Stoffe organischer oder anorganischer Art, vermeidet so den Zusatz eines gesundheitsschädlichen Mittels (z. B. Kupfersulfat) und erzielt zugleich eine größere Reaktionsgeschwindigkeit. **(D. R. P. 288 488.)**

Zur Entlüftung des Kesselspeisewassers hängt man Zinkplatten in das Wasser ein, die durch den gelösten Sauerstoff aufgezehrt werden und wegen des entstehenden Spannungs-

unterschiedes bewirken, daß der Sauerstoff an die Platten wandert. Das Verfahren ist jedoch zu teuer und darum kaum im Gebrauch. **(G. Frantz, Zeitschr. f. Dampfk.- u. Masch.-Betr. 36, 289 ff.)**

Zur Entfernung der Mörtel und Metall angreifenden freien und halbgebundenen Kohlensäure und des Sauerstoffs aus Wasser setzt man ihm freies Alkali in der Menge zu, die zur Bildung von Carbonat genügt, bzw. entgast durch Rieselung, jedoch nicht an freier Luft, da sich das Wasser dann noch mehr mit Luft sättigen würde, sondern nach den Angaben von **H. Wehner (Appreturztg. 1907, 65)** in evakuierten Kesseln.

Zur Entfernung der das Rosten des Eisens hervorbringenden Gase (Kohlensäure und Sauerstoff) aus Wasser leitet man zur Schaffung des erforderlichen niederen Partialdruckes für die auszuscheidenden Gase und zur Oxydation etwa in Wasser vorhandener oxydierbarer Verbindungen Luft in entsprechender Menge bei solchem Unterdruck durch das Wasser hindurch, daß die in Lösung gehende Sauerstoffmenge die unschädliche Menge nicht übersteigt. **(D. R. P. Anm. M. 42 657, Kl. 12 e.)**

Zur Entsäuerung des Wassers leitet man es nach **Scheelhase** über Marmor, der die Kohlensäure zwar als Calciumbicarbonat bindet, jedoch die Carbonathärte des Wassers erhöht, oder man entfernt die Kohlensäure mechanisch nach **Wehner** durch Rieselung im Vakuum, oder man arbeitet nach **Heyer** mit Soda oder Ätznatron. Der günstigste Erfolg wäre theoretisch von der Vakuumrieselung zu erwarten, da außer der Kohlensäure auch Luft und Sauerstoff vermindert werden. **(H. Mildner, Wasser 10, 637.)**

Auch Magnesiumhydroxyd bindet die freie oder Bicarbonat bildende Kohlensäure zu Magnesiummonocarbonat und unlöslichem Calciumcarbonat. Zugleich entsteht ferner, wenn man das Wasser z. B. über grobe Holzhobelspäne leitet, auf denen die Base niedergeschlagen wurde, aus dem vorhandenen Gips Calciumcarbonat, das sich wie das zuerst gebildete fest auf der Holzfaser absetzt, und in Lösung gehendes Magnesiumsulfat, so daß das Wasser den Reinigungszylinder kalkfrei verläßt. **(Bohlig und Roth, Chem.-Ztg. 38, 859.)**

Ein Verfahren des Entcarbonisierens von Wasser, namentlich für Brauerei- oder Färbereizwecke, bei dem das erhitzte Wasser in einem besonderen kleineren Raume entlüftet und entgast wird, ist in **D. R. P. 333 569** beschrieben.

Zur Entziehung des Luftsauerstoffes aus den zur Kesselspeisung dienenden Wasser leitet man es zuerst durch ein von Koks- und Kiesklein umgebenes Eisenfilter aus Blech, Röhren oder Ringen mit glatter und leicht zu reinigender Oberfläche und dann erst durch Filter mit sehr rauhen Flächen von höchster Wirksamkeit. Die Koks- oder Kiesschicht schützt das Eisenspanfilter gegen die Ablagerung des Eisenschlammes. **(D. R. P. 320 893.)**

Zur Beseitigung des im Wasser vorhandenen Luftsauerstoffs benutzt man eine den Sauerstoff chemisch bindende Metalloxydulverbindung, wie Eisenvitriol, oder eine ähnliche Verbindung, die sich mit einem im Wasser gelösten Stoff, wie z. B. Soda, zu einem den Sauerstoff chemisch bindenden Stoff umsetzt. **(D. R. P. 336 939.)**

Verfahren und Vorrichtung zum Entfernen von gelöstem Sauerstoff aus Wasser sind ferner in **D. R. P. 334 181** beschrieben.

Zur Entfernung der gebundenen Schwefelsäure aus Wasser verrührt man es mit pulverförmigem kohlensaurem Baryt, der, obwohl sehr schwer wasserlöslich (1 : 12 000) sich mit den Sulfaten des Wassers unter Bildung von Bariumsulfat umsetzt, das noch schwerer löslich ist als das Carbonat und mit ihm in den Schlamm geht. **(D. R. P. 149 986.)**

Nach Ansicht von **K. Schumann** ist die Ursache der Dampfkesselkorrosion in dem Vorhandensein von salpetersauren oder geringen Mengen salpetrigsauren Salzen im Wasser zu suchen, letztere dann, wenn zugleich größere Mengen salpetersaurer Salze vorhanden waren. Er empfiehlt, zur Entfernung der letzteren das zwar teuere, doch nur in geringen Mengen nötige metallische Magnesium anzuwenden. **(Zeitschr. f. Dampfk.- u. Masch.-Betr. 37, 305.)**

Vgl. auch das Verfahren der Stickstoffzufuhr in den vom Kesselspeisewasser beschriebenen Zirkulationsraum nach **D. R. P. 321 774** in **[598]**.

Eine Anlage zur Wasserentlüftung oder überhaupt zur Entfernung von Sauerstoff aus Flüssigkeiten im Kreislauf ist in **E. P. 181 309** beschrieben.

606. Permutit-(Alagit-)verfahren allgemein.

Die Permutit-Wasserreinigungsanlage der Berliner Elektrizitätswerke ist im **J. f. Gasbel. 59, 532** beschrieben.

Über die günstigen Erfahrungen, die mit dem Permutitverfahren gemacht wurden, äußern sich **Hilliger, Pfander, Czernek** und **Kammerer** in **Zeitschr. f. Dampfk.- u. Masch.-Betr. 1911, 125** u. **141**, ferner **Onders** in **Wochenschr. f. Brauer. 1911, 258.**

Über den Stand der Permutitreinigungsmethode, angewendet auf Nutz- und Trinkwasser bis 1913, berichtet **A. Bencke** in **Gesundheitsing. 36, 282.**

Einen Überblick über die Patente zur Verwendung der Zeolithe zur Wasserreinigung bringt **Kausch** in **Wasser und Gas 1920, 425.**

Eine übersichtliche Literaturzusammenstellung über Permutit zur Wasserenthärtung von **E. E. Basch** findet sich in **J. f. Gasbel. u. Wasservers. 56, 859.** Vgl. **P. Pfeffel, Monatsschr. f. Textilind. 27, 298** und die Angaben des Erfinders **R. Gans** in **Chem.-Ztg. 1907, Nr. 28.** Siehe auch die umfangreiche Spezialliteratur, z. B. die übersichtliche Zusammenstellung von **Kobelt** in **Techn. Rundsch. 1909, 181.**

Vgl. auch die Abhandlung von **H. Vogtherr** über Permutite in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1920, 241.**

Die Wirkungsweise der Permutite, künstlichen Zeolithe, und Aluminiumsilicate beruht auf dem Austausch ihrer eigenen Basen gegen jene, die im Wasser enthalten sind. Es bildet sich also beim Filtrieren von Wässern durch Natrolith, das ist ein natürlich vorkommendes basisches Aluminiumsilicat oder ähnliche Silicate aus ihren Bestandteilen und dem Calciumbicarbonat des Wassers, Calciumaluminiumsilicat, das als Steinbildner an den Permutit gebunden wird, und Natriumbicarbonat. Wenn der Filterstein seine Wirkung einzubüßen beginnt, also vollständig in Calcium- oder Magnesiumpermutit umgesetzt ist, wird er durch Behandlung mit Kochsalz wieder in Alkalialuminatsilicat umgewandelt und so regeneriert. Ebenso dient Manganpermutit zur Enteisenung und Entmanganung von Wasser; er übt überdies eine desinfizierende Wirkung aus.

Dieses Permutitverfahren ist natürlich zugleich auch die beste Methode der Wasserenthärtung, da die Wirksamkeit des Permutits auf dem Ersatz der den Härtegrad des Wassers bedingenden Erdalkalisalze gegen das Natron des Permutits beruht. Der Permutit ist gut haltbar und das mit ihm gereinigte Wasser zeigt nur zum Schluß der Filterperiode das Auftreten unschädlicher, durch Magnesiumsalze bedingter Härte, die bei Abwesenheit von Kalk keinen Kesselstein bilden. Die durch Austausch im Kesselwasser sich anreichernden Natriumsalze werden in ihrem Gehalt durch tägliches Abblasen der Kessel so weit begrenzt, daß das spez. Gewicht des Kesselwassers 2—3° Bé nicht übersteigt. Ein Sodagehalt bis zu 5 g im Liter wirkt eher günstig als schädlich. Für Hochdruckkessel ist die Verwendung von Spezialarmaturen erforderlich, zweckmäßig ist es, die Kessel mit Dampfüberhitzung zu versehen, die ein Überkriechen der Natriumsalze ausschließen. Bedingung ist, daß das zu permutierende Wasser keine Öle enthält und neutral oder schwach alkalisch reagiert, da sonst Verstopfung der Filtermasse eintritt. Ein weiterer Nachteil des Permutitverfahrens besteht in der Anreicherung von Natronsalzen im Kessel, wodurch die Rotgußarmaturen angegriffen werden. Freie Kohlensäure greift den Permutit merklich an und jede Art von Wasser, auch destilliertes, lösen ihn, wenn auch nur in geringem Grade, auf. Das permutierte Wasser ist im wesentlichen eine sehr verdünnte, wässerige Lösung von Natriumsulfat, -bicarbonat und -carbonat, so daß es für verschiedene Zwecke, z. B. jene der Bierbrauerei, unverwendbar ist. **(H. G. Anders, Wochenschr. f. Brauer. 1911, 78.)** Vgl. **Noll, Gesundheitsing. 31, 533.**

Nach **A. Bahrdt** ist deshalb das allerdings ständige Beaufsichtigung erfordernde Kalk-Sodaverfahren vorzuziehen, besonders bei stark trüben Wässern, die die Permutitfilter schnell verunreinigen und den Austausch verhindern würden, ferner bei sehr harten Wässern und bei hohen Salzpreisen wegen der Kostenfrage. **(A. Bahrdt, Chem. Ind. 5, 122.)**

Auch **K. Braungard** wendet sich gegen die einseitige Bevorzugung des Permutitwasserreinigungsverfahrens in **Zeitschr. f. d. ges. Brauwes. 35, 523** und **36, 134.** Verfasser führt aus, daß die Neutralität des permutierten Wassers nur eine scheinbare ist, da das in ihm vorhandene Natriumbicarbonat durch den Siedeprozeß zerlegt wird, wodurch das Wasser die zehn- und mehrfache Alkalität eines mit Kalk-Soda gereinigten Wassers erhält. Aber auch permutiertes Rohwasser, das aus Wasser mit Carbonat- und Nichtcarbonathärte gewonnen ist, darf nicht als neutral bezeichnet werden, da beim Permutitverfahren nicht wie beim Kalk-Soda- oder Kalk-Barytverfahren eine wirkliche Ausscheidung der Härtebildner außerhalb des Kessels stattfindet, sondern nur ein Umtausch des Erdalkaliradikals gegen das Natriumradikal des Permutits erfolgt. Die Behauptung, daß man Wasser mit Permutit auf 0° enthärten könne, ist demnach nicht zutreffend, und man kann solches Wasser nur dann erhalten, wenn man Permutit- und Kalk-Sodaverfahren kombiniert, wobei allerdings der Übelstand der Verschlammung des Permutitfilters hingenommen werden muß.

Vgl. auch die Entgegnung **Braungards** auf die Ausführungen von **Pfeffel**, in denen ersterer auf die Gefahr hinweist, die das mit Permutit gereinigte Wasser mit seinem hohen Sodagehalt für viele Färbeprozesse und namentlich für die Seidebeschwerung mit Zinnphosphat mit sich bringt. **(Monatsschr. f. Textilind. 28, 21 bzw. 27, Nr. 11.)**

Das Allagitverfahren, bei dem als Filtermaterial vulkanischer Eiffeltraß verwendet wird, und das Verfahren von **Reichling** mit Magnesiumdoppelsilicaten der Alkalien oder alkalischen Erden, ferner das Luminatorverfahren der Berieselung über eine Aluminiumblechrinne, wodurch ein Teil des Calciumbicarbonates, nicht aber der in Lösung befindliche Gips zersetzt wird, weiter andere rein mechanische Wasserfiltrierungs- und -klärverfahren beschreibt **A. Ernst** in **Chem. Apparatur 3, 149, 159 u. 167.**

Nach Mitteilungen der Permutit-A.-G. beruht die Wirksamkeit des Konkurrenzprodukte, Allagit ebenfalls nur auf dessen Gehalt an zeolithischem Material und unterscheidet sich vom Permutit nur dadurch, daß es ein natürliches, vulkanisches, wenig aufbereitetes Produkt ist das 40% säureunlösliches, für den Basenaustausch wertloses Gestein enthält. **(Wasser 10, 781.)**

Die Wasserreinigung mit Permutit und Allagit beschreibt schließlich auch **W. Beck** in **Wasser 10, 373.**

607. Permutit, Wirkungsweise, Arten, Herstellung allgemein.

Die mit dem Namen Permutit bezeichneten natürlichen Aluminatsilicate erhält man künstlich als großblättrige, perlmutterglänzende Massen durch Zusammenschmelzen eines Gemisches

von Kaolin, Quarz und Soda (nach **Gans**) oder nach **Gorgeu** durch Glühen von Kaolinhydrat mit Soda. Diese natürlichen oder künstlichen Zeolithe wirken dann bei der Wasserreinigung in der Weise, daß sich Calciumsulfat und Calciumbicarbonat mit dem Natriumaluminatsilicat in unlösliches Calciumaluminatsilicat und lösliches Natriumbicarbonat und Natriumsulfat umsetzt, so daß alle Salze der alkalischen Erden umgewandelt werden und die Härte des Wassers auf Null sinkt. (S. dagegen oben). Die Regenerierung der Silicate erfolgt dann durch einfache Behandlung mit 10proz. Kochsalzlösung. In **Rev. chim. pur et appl. 15, 88** kennzeichnet **C. Berger** in übersichtlicher Weise die bei der vorliegenden chemischen Reaktion in Frage kommenden Bindungen in den Aluminatsilicaten.

Nach **A. P. 1 356 756** erhält man ein basenaustauschendes, wasserenthärtendes Mittel durch Erhitzen des Minerales Glauconit an der Luft zur Oxydation des freien Eisens, das als Eisenoxyd von der Oberfläche der Mineralsubstanz entfernt wird.

Der im Handel ohne besondere Bezeichnung erscheinende Permutit ist Natriumpermutit, der durch Einwirkung von Salzen andere Permutite liefert, die dann je nach ihrer Art verschiedenen Zwecken dienen. So erhält man z. B. durch Behandlung des Permutits mit einer Stannochlorid- oder Ferrosulfatlösung Stanno- oder Ferropermutit, die beide die Fähigkeit haben, Goldlösungen auf sich niederzuschlagen, während der ähnlich bereitete Calciumpermutit dazu dienen kann, den Zuckersäften 85% Kali und 40% Natron zu entziehen und dadurch eine weitere Krystallisation der Zuckerlösung zu bewirken. Das größte Verwendungsgebiet des Permutits liegt jedoch in der Enthärtung, Enteisenung und Entmanganung des Gebrauchswassers. So wandelt man z. B. den Natriumpermutit, um ihn zur Entmanganung verwenden zu können, durch Übergießen mit Manganchlorürlösung in Manganpermutit um, der durch Behandlung mit Permanganatlösung einen Überzug von höheren Manganoxyden erhält, die dann die im Wasser enthaltenen Manganverbindungen durch Überführung in unlösliche Oxyde niederzuschlagen vermögen. Die Regeneration der Filtersteine erfolgt mit Permanganatlösung. Eisenhaltiges Wasser muß vor dieser Behandlung durch Rieselung enteisent werden. In **Chem.-Ztg. 35, 1898, 1410 u. 1419** bringt **A. Kolb** weiter Tabellen, die den Reaktionsverlauf der einzelnen Permutitreaktionen darstellen, und ferner Kostenberechnungen zum Nachweis auch der wirtschaftlichen Eignung des Permutitverfahrens.

Die Wirkungsweise der durch Behandlung der Calciumzeolithe mit Manganchlorür erhaltenen Manganzeolithe läßt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken: 1. Überführung des Calciumzeoliths in den Manganzeolith

$$2\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot CaO + MnCl_2 = 2\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MnO + CaCl_2 .$$

2. Die Herstellung der höhere Manganoxyde in mechanischer Bindung enthaltenden Calciumzeolithe, die durch Einwirkung von Calciumpermanganatlösungen auf die Manganzeolithe entstehen, wobei die höheren Oxyde, ohne die Filtrationsgeschwindigkeit des Steines herabzumindern, fest im Zeolithkern haften:

$$2\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MnO + CaMn_2O_8 = 2\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot CaO + MnO \cdot Mn_2O_7;$$

$$2\,(2\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MnO) + H_2O_4CaMn_2O_8 = 2\,(2\,SiO_2 \cdot Al_2O_3)CaO \cdot H_2O + 2\,MnO \cdot Mn_2O_7,\ 2\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot CaO;$$

$$3\,(2\,SiO_4 \cdot Al_2O_3 \cdot MnO) + 2\,H_2O + CaMn_2O_8 = 2\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O + 3\,MnO \cdot Mn_2O_7,\ 2\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O .$$

3. **Ausfällung des Mangans aus dem Trinkwasser:**

$$2\,(MnO \cdot Mn_2O_7) + 3\,Mn(HCO_3)_2 = 5\,MnO \cdot 2\,Mn_2O_7 + 6\,CO_2 + 3\,H_2O;$$

$$2\,(3\,MnO \cdot Mn_2O_7) + 9\,Mn(HCO_3)_2 = 15\,MnO \cdot 2\,Mn_2O_7 + 18\,CO_2 + 9\,H_2O .$$

Ein solches Filter arbeitet mit einem Kostenaufwand von 0,3 Pf. (alte Währung) für 1 cbm des vom Mangan zu befreienden Wassers. (**R. Gans, Chem. Ind. 1910, 48 u. 66.**)

Praktisch ist die Wirkung aller Zeolithe, wie schon erwähnt wurde, dadurch stark eingeengt, daß Wasser mit hohem Gehalt an zu entfernenden Salzen den Filterstein zu schnell verbrauchen. Man enthärtet daher das Wasser vor der Filtration mit kohlensaurem Baryt und Kalkhydrat und erhält so ein Wasser mit nur sehr wenig löslichen Salzen, das bei der folgenden eigentlichen Filtration den Rest der noch vorhandenen Salze völlig abgibt und so für den Kesselspeisebetrieb besonders geeignet wird. (**D. R. P. Anm. R. 40 265, Kl. 85 b.**)

Bei der Behandlung von mit Kalkwasser oder Kalkmilch vorgereinigtem Wasser mit basenaustauschenden Stoffen beseitigt man den Kalküberschuß und verhindert Nachreaktionen wirksam dadurch, daß man Luft oder kohlensäurehaltige Gase auf dem Wege des Wassers zwischen Kalkreinigung und basenaustauschenden Stoffen einführt. (**D. R. P. 317 720.**)

Ursprünglich sollten die künstlichen Zeolithe nur zur Filtration von Melasse dienen, wobei sie ihren Erdalkaligehalt gegen die Alkalien der Melasse austauschen sollen. Man erhielt sie durch 1—2stündiges Erwärmen einer wässerigen Lösung von 12—15 Tl. Natriumaluminat mit etwa 20—30 Tl. Kieselsäurehydrat, Umsetzung des erhaltenen Natriumaluminatsilicates in Kalkaluminatsilicat mittels Calciumchloridlösung, Filtration und erschöpfenden Waschung des Pro-

duktes zuerst mit Calciumchloridlösung, zur völligen Verdrängung des Natrons, und schließlich mit destilliertem Wasser zur Entfernung des Calciumchlorides. (D. R. P. 174 097.)

Praktisch verfährt man zur Herstellung der Permutite in der Weise, daß man Kaolin, Feldspat und Bauxit mit oder ohne Zusatz von Quarz und mit Alkalicarbonaten zusammenschmilzt und die Schmelze mit Wasser auszieht, wobei Alkalisilicate in Lösung gehen und die Aluminatsilicate (künstliche Zeolithe) zurückbleiben. Sie sind es, die im gemahlenen Zustande Alkali gegen alkalische Erden, zum Teil auch Schwermetalle aus Lösungen auszutauschen vermögen und andererseits in mit Kalk und Magnesia gesättigtem Zustande durch Kochsalz zum ursprünglichen natronhaltigen Produkt regeneriert werden können.

Zur Wasserenthärtung bringt man die Permutitmasse in einen nach unten konisch zulaufenden Filterbottich und regelt die Höhe der Schicht nach der Durchflußgeschwindigkeit des Rohwassers und nach dessen Härte. Man vermag so mit 700 kg Natriumpermutit in 70 cm Schichthöhe 10° hartes Wasser bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 65—70 l pro Minute innerhalb der ersten 4—5 Tage vollständig zu enthärten. Weiteres Wasser behielt dann eine geringe Härte, die am 7. Tage 4,5—5° betrug. Zur Regenerierung läßt man eine 15—20 proz. Kochsalzlösung aus einem Vorratsgefäß während 6 Stunden intermittierend durch die verbrauchte Masse hindurchfließen.

Zur Regenerierung von Braunstein- oder Manganpermutit, die zum Entmanganen von Wasser gedient hatten, macht man die Filtermasse alkalisch und leitet dann eine Zeitlang Luft hindurch. Neutral gewaschen wirkt das Filter dann fast wie wenn es neu wäre. (D. R. P. 283 154.)

608. Herstellung künstlicher und Vorbehandlung natürlicher Zeolithe.

Man schmilzt z. B. die Bestandteile in solchen Mengenverhältnissen, daß in dem Schmelzprodukt freies Alkali oder Alkalicarbonat nicht enthalten ist und zieht die Schmelze z. B. von 3 Tl. Kaolin, 6 Tl. Quarz und 12 Tl. Soda, entsprechend der molekularen Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 10\,SiO_2 \cdot 10\,Na_2O$, mit Wasser aus, wobei ein krystallinisches Aluminiumsilicat erhalten wird, das 46% Kieselsäure, 22% Tonerde, 13,6% Natriumoxyd und 18,4% Wasser enthält. An Stelle des Quarzes kann man nach einer Abänderung des Verfahrens andere Säuren, z. B. Bor-, Phosphor- oder auch Mineralsäure oder deren Salze, verwenden. Einen Stein mit ebenfalls stark basenaustauschenden Eigenschaften gewinnt man z. B. aus 3 Tl. Kaolin, 2,4 Tl. geschmolzenem Borax und 6 Tl. Soda. (D. R. P. 186 630 und 192 156.) Nach dem Zusatzpatent ersetzt man das Alkalicarbonat durch ein Gemisch von Natriumsulfat und Kohle und verarbeitet dementsprechend z. B. 3 Tl. Kaolin, 6 Tl. Sand, 18,1 Tl. krist. Natriumsulfat und 1,8 Tl. Kohle, verbilligt so den Prozeß und schont die Wandungen des Schmelzgefäßes. (D. R. P. 200 931.) — Vgl. P. Siedler, Ztschr. f. angew. Chem. 1909, 1019.

Zur Herstellung künstlicher Zeolithe oder wasserhaltiger Aluminiumsilicate in harter, opalartiger Form schmilzt man die Tonerdemineralien mit Alkalisilicat oder einer anderen Alkaliverbindung unter Zusatz von Quarz mit weniger Alkali als dem Verfahren des D. R. P. 186 630 entspricht, und zieht die erkalteten Schmelzen mit heißem Wasser aus. Bei einer molekularen Zusammensetzung der Schmelzen, die etwa dem Schema $4\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 4\text{—}5\,Na_2O$ entspricht, zeigen die Gemenge wesentlich geringere Neigung beim Abkühlen in krystallinische Silicate überzugehen und werden schon in 2—3 Stunden durch 90—100° heißes Wasser in zeolithartige Körper übergeführt, die hart sind und im Filter nicht zerfallen. Mit kaltem Wasser entstehen hingegen weiche, kleine Zeolithe, so daß man die Schmelzen unbedingt mit heißem Wasser ausziehen muß. (D. R. P. 237 281.)

Zur Enthärtung des Wassers und zur gleichzeitigen Beseitigung sauer und basisch reagierender Stoffe behandelt man das Wasser mit neutralen künstlichen oder natürlichen bzw. mit sauren Zeolithen. Man erhält die letzteren durch Behandlung eines neutralen Natriumzeoliths mit schwachsauren Mitteln. (D. R. P. 237 603.)

Zur Herstellung gut basenaustauschenden Aluminiumsilicats für Zwecke der Wasserreinigung kocht man mit Natriumsilicat versetzte Natriumaluminatlösungen bei Gegenwart anderer löslicher Natriumsalze, wäscht den erhaltenen Niederschlag, trocknet und glüht ihn. (D. R. P. 270 324.)

Oder man behandelt zur Gewinnung eines Flüssigkeiten leicht durchlassenden, körnigen oder blättrigen Aluminatsilicates bzw. zeolithischen Materiales saure, tonerdehaltige Silicate evtl. nach vorheriger Behandlung mit Kochsalzlösung mit Alkalisilicaten und vermag so minderwertig gewordene Aluminatsilicate, aus denen durch Wasser mit viel organischer Substanz oder Kohlensäure die Kieselsäure ausgelaugt worden war, aus dem gequollenen, gallertartigen Zustand wieder in hartes, körniges Material überführen, das normalen Kieselsäuregehalt besitzt. (D. R. P. 277 499.)

Zur Herstellung basenaustauschender, Kieselsäure, Tonerde und Basen enthaltender Filtersteine, laugt man die Schmelze der Bestandteile mit Auslaugewasser aus, das Alkalisilicate oder gelöste Kieselsäure oder kieselsäurefällende Säure oder Salze allein oder miteinander gemischt enthält. Bei der üblichen Auslaugung jener Schmelzen entstehen alkalische Lösungen, die besonders in der Wärme die Härte und Widerstandsfähigkeit der Masse je nach der Dauer der Behandlung mehr oder weniger stark ungünstig beeinflussen, so daß durch Lösung der Kieselsäure der Zusammenhang der Steine gelockert wird. Nach vorliegendem Verfahren wird dieser Nachteil

vermieden und im Zusammenhange damit auch die Ausbeute an basenaustauschenden Stoffen erhöht. **(D. R. P. 279 680.)**

Oder man verrührt eine in 1067 l Wasser gegossene Lösung von 7,5 kg Natriumaluminat in 90 l Wasser mit 25,185 kg 40grädiger, 25% SiO_2 enthaltender Wasserglaslösung, trennt den gelatinösen Niederschlag nach $3^1/_2$ Stunden in der Filterpresse ab und wäscht und trocknet ihn bei 43°. Bei der folgenden Behandlung mit heißem Wasser entstehen harte glasige Körner die direkt verwendbar sind. **(F. P. 479 152.)**

Zur Herstellung basenaustauschender Stoffe, die Kieselsäure enthalten und auf nassem Wege durch Fällung als schleimige Niederschläge erhalten werden, trocknet man diese nach dem Abfiltrieren und nicht völligem Auswaschen vorsichtig unter 100° und hydratisiert die Masse nach ihrer Erhärtung mit kaltem oder mit heißem Wasser. Die getrocknete weiße oder gelbliche leimartige Masse zerfällt im Trockenprozeß unter starkem Knistern in kleine, harte, durchscheinende Stückchen, die das Filtermaterial für die chemische Enthärtung und Reinigung des Wassers bilden. **(D. R. P. 295 623.)** Nach dem Zusatzpatent preßt man die kieselsäurehaltigen, gallertartigen Niederschläge während oder nach dem Auswaschen unter hohem Druck und erhält dann nach dem Trocknen glasharte, muschelig brechende Kuchen, die mit Wasser in 1—3 mm große, direkt als Filtermaterial dienende Körner zerfallen. **(D. R. P. 302 638.)**

Zur Herstellung basenaustauschender Chromit-, Wolframat-, Vanadat- und Boratsilicate fällt man die entsprechenden alkalischen Salzlösungen, z. B. Chromisalzlösung mit Alkalisilicat, wobei in der Kälte, in nicht zu starker Verdünnung und bei Vermeidung überschüssigen freien Alkalis gearbeitet werden soll, wäscht den Niederschlag, ohne ihm sämtliches freies Alkali zu entziehen, preßt, trocknet und trägt die harte Masse in heißes Wasser ein. Man erhält so unter starkem Knistern dunkelgrüne, grobkörnige Teilchen, die aus Natriumoxyd, Chromoxyd, Kieselsäure und Wasser bestehen, hervorragendes Basenaustauschvermögen besitzen, hart und gegen heißes Wasser und kalte Säuren beständig sind. **(D. R. P. 300 209.)**

Zur Erzeugung basenaustauschender Wasserreinigungsmittel schlägt man auf poröse Materialien wie Bimsstein, Lavakrotzen, Porzellanscherben, Klinker, Koks, Holzkohle, Sägespäne oder Korkmehl kolloidale Kieselsäure nieder, wobei man zweckmäßig in der Weise verfährt, daß man das Material mit Alkalisilicat tränkt, dann mit Salzsäure behandelt, evtl. auswäscht und nunmehr Alkalien zur Einwirkung gelangen läßt. Vulkanische Gesteine werden direkt mit Salzsäure behandelt und nach dem Auswaschen in alkalische Lösungen gelegt. **(D. R. P. 318 145.)**

Zur Erhöhung der Basenaustauschfähigkeit des als Enthärtungsmittel für Wasser gegenüber basischen Aluminatsilicaten Vorteile bietenden Niederschlages, den man durch Fällung gelöster Eisensalze mit Wasserglas erhält, kocht man ihn nach dem Trocknen und Hydratisieren mit der gleichen Menge 10proz. Soda- oder Ätznatronlösung und wäscht den Niederschlag mit weichem Wasser neutral. **(D. R. P. 335 536.)**

609. Wasserenteisenung und -entmanganung.

Eine zusammenfassende Abhandlung über Enteisenung und Entmanganung des Gebrauchswassers von **K. Hooijer** findet sich in **J. f. Gasbel. 63, 253.**

Eine Zusammenstellung der Neuerungen auf dem Gebiete der Enteisenung und Entmanganung des Wassers, die während des Krieges in Deutschland patentiert wurden, bringt **O. Kausch** in **Wasser und Gas 9, 178.**

Zur billigen Enteisenung und Entmanganung von Grundwässern, vielleicht auch zur Herabsetzung ihrer Härte könnte man evtl. als Fällungsmittel huminstoffhaltige Wässer verwenden, die als solche ebenfalls nicht verwendbar sind. **(Mertens, J. f. Gasbel. 1907, 787.)** Vgl. die Ausführungen von **Wernicke** und **Weldert,** die mit dieser Methode der gegenseitigen Reinigung der beiden unverwendbaren Wässer gute Resultate dann erzielten, wenn die Mischung sofort durch Schnellfilter filtriert wurde, in **Mitt. d. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. 1907, Heft 8.** — Siehe auch **D. R. P. 294 098** in **[610].**

Über den chlorophyllfreien Crenothrixpilz, der die Fähigkeit besitzt, aus eisenhaltigem Wasser bei Gegenwart organischer Substanzen, besonders Humussäuren, unlösliches braunes, flockiges Eisenoxyd niederzuschlagen, siehe die näheren Angaben von **E. v. Raumer, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1903, 590.**

Zur Aufarbeitung des bei der Gebrauchswasserenteisenung durch Belüftung sich abscheidenden Eisenoxydschlammes erhitzt man ihn nach dem Trocknen bis die ganze Masse aufflammt und dann zur völligen Überführung des Eisens in Eisenoxyd noch längere Zeit weiter, worauf man bei möglichstem Luftabschluß abkühlt. Das aus Eisenoxyd und Eisenoxydul bestehende Produkt liefert an der Luft geglüht Eisenoxyd, verwendbar als Farbstoff, Thermitgemischzusatz oder zur Lebensmittelkonservierung. **(D. R. P. 305 088.)**

Alle Verfahren der Entmanganung des Wassers beruhen auf der Wirkung des vorhandenen oder des sich bildenden Braunsteins, der dem über ihm wegfließenden Wasser Manganohydrat entzieht und die vorher mit dem Mangan verbunden gewesene Säure in Freiheit setzt. Die für die **Praxis** wichtigste Methode besteht demnach in der Filtration des Wassers über Braunstein oder **Manganpermutit** und in der Filtration über Sand mit oder ohne vorangegangene Lüftung

und ohne oder mit Ausnutzung der Tätigkeit von Bakterien. **(Tillmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, III, 636.)**

Mit einem 70 cm hohen Kiesfilter mit aufgelagerter 60 cm hoher Braunsteinschicht wurden nach Versuchen von **L. Zankow** bei der Manganentfernung aus Grundwasser in zweijähriger Arbeitsdauer sehr zufriedenstellende Resultate insofern erzielt, als der Mangangehalt von ursprünglich 0,8—1,2 mg/l auf 0,05—0 mg/l Mangan herabging. **(Zeitschr. f. Wasservers. 7, 31.)**

Zum Entfernen des Mangans aus Wasser behandelt man es mit unlöslichen höheren Oxyden des Mangans unter Mitwirkung von natürlichen oder künstlichen Zeolithen, die ihre Basen gegen Mangan austauschen. **(D. R. P. 211 118.)** Nach dem Zusatzpatent vollzieht man die Rückoxydation der durch Fällung der in Wasser gelösten Eisen- und Manganoxydulsalzlösungen reduzierten höheren Manganoxyde mit Oxydationsmitteln. **(D. R. P. 243 739.)** Nach dem weiteren Zusatzpatent versetzt man die mangan- bzw. eisenhaltigen Wässer zunächst mit unzureichenden Mengen Permanganat und leitet die Wässer dann über Manganpermutite. Auf diese Weise können auch die in der Natur vorkommenden gelblich bis braun gefärbten sog. Eisenwässer, die das Eisen in schwer trennbarer organischer Bindung enthalten, für Genußzwecke verwendet werden. **(D. R. P. 297 300.)**

Zum Entmanganen von Wasser leitet man es über natürlichen, im Bergwerksbetrieb gewonnenen stückigen Braunstein, wodurch das Mangan völlig entfernt wird, ohne daß eine feine Filtration nötig wäre, da weder Flocken noch Bestandteile des Reinigungsmittels in das Wasser übergehen. Zur Regeneration des Braunsteines wäscht man die Stücke einfach mit warmem Wasser nach. **(D. R. P. 241 571.)**

Zur Behandlung von Manganoxyden für die Entkeimung, Enteisenung und Entmanganung des Gebrauchswassers bringt man sie allein oder in Verbindung mit zeolithischen oder auch organischen Trägern nacheinander mit Mischungen von Manganoxydulsalz und Alkalisalz und von Permanganat, schließlich nach dieser Permanganatbehandlung noch mit Alkali oder alkalisch reagierenden Alkalisalzen in Reaktion. Man vermeidet so, daß die zeolithischen oder aus Manganoxyden bestehenden, schwammartig gequollenen Körper, die im frischen Zustande rasche Filtration der Flüssigkeiten ermöglichen und ihnen große Angriffsflächen bieten, krystallinischen Charakter annehmen, der die Poren verengt und den Durchgang für Wasser ungünstig beeinflußt, wenn man das Material mit Manganoxydulsalz allein behandelt. Durch Verwendung von Manganoxydulsalz mit einem Alkalisalz, z. B. Kochsalz, bleibt der schwammartig kolloidale Zustand des Filters erhalten. **(D. R. P. 88 154.)**

Ein zur Enteisenung, Entmanganung, Entfärbung und Klärung von Wasser geeignetes Präparat erhält man durch Mischen von frisch gefällten gelatinösen Silicatniederschlägen mit Mangansuperoxydpulver. Man preßt die Massen ab, trocknet und körnt sie. **(D. R. P. 328 630.)**

Zur Entfernung des Mangans und des Eisens leitet man das zu behandelnde Wasser über manganhaltige, aus Traß oder trachytischem Tuff mechanisch abgesonderte natürliche Gesteinsgläser, die nach der mechanischen Aufbereitung mit Mangansalzen und folgend mit Permanganat behandelt wurden. Diese Filter sind haltbarer als die künstlichen Zeolithe, an deren Stelle verwendbar und neigen nicht zum Verschmieren. **(D. R. P. 319 605.)** Nach dem Zusatzpatent sondert man den Trass oder andere trachytische Tuffe, die mit Mangansalzen und dann mit Permanganaten behandelt werden sollen, wegen ihres Gehaltes an Mangan, der an sich genügt, um das Wasser zu entmanganen und zu enteisenen, in diese wirksamen Bestandteile und in solche unwirksamer Art, die man dann entfernt, worauf die manganhaltigen Teile mit Permanganat behandelt werden. **(D. R. P. 322 541.)**

Über Kesselspeisewasserreinigung und Wasserenteisenung mittels Permanganates siehe **P. Drawe, Zeitschr. f. Dampfk.- u. Masch.-Betr. 1902, 652.)**

610. Speziell: Wasserenteisenung.

Über Wasserenteisenung und Schnellfiltration siehe die Abhandlung von **O. Kröhnke** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 1154.**

Die Enteisenung des Wassers mit Glaubersalz und Chlorkalk, zu gleichen Teilen gemischt, schlug **Runge** vor. **(Hamb. Gewerbebl. 1867, Nr. 17.)**

Zur Erleichterung der Enteisenung von Rohwasser bringt man seinen Gehalt an gelösten kohlensauren oder doppeltkohlensauren Alkalien oder Erdalkalien evtl. unter gleichzeitiger Umsetzung von im Wasser vorhandenen Sulfaten auf die von Fall zu Fall festzustellende Höhe. Wasser mit starkem Gipsgehalt erhält demnach einen Sodazusatz oder, wenn schwefelsäurereiches Wasser vorliegt, einen Zusatz von kohlensaurem Barium, wodurch in jedem Fall die Enteisenung glatter verläuft, da die Alkalität des Wassers künstlich gesteigert ist. In dem Falle als das Wasser genügend Sauerstoff enthält, dient die Methode auch ohne besondere Vorbehandlung als selbständiges Enteisenungsverfahren. **(D. R. P. 148 404.)**

Ein Verfahren zur Sterilisierung und Enteisenung von Wasser ist durch Einführung von zunächst bis zu 30 Atm. komprimierter und dann mittels Reduktors auf niederen Druck gebrachter Druckluft gekennzeichnet. Bei einem Zusammenpressen der Luft auf 8 Atm. beträgt ihre Erwärmung 263,5°, eine Temperatur, die genügt, um Krankheitserreger zu vernichten. Um

nun weiter zu verhindern, daß die abgestorbenen Keime mit in das Wasser gelangen, komprimiert man noch weiter, wobei das in der Luft enthaltene kondensierte Wasser die in ihr befindlichen abgestorbenen Bakterien niederschlägt und ausscheidet. **(D. R. P. 254 857.)**

Zur Enteisenung natürlicher Wässer mischt man sie mit anderen natürlichen Wässern, die das Eisen nicht wie jene organisch gebunden, sondern in leicht ausscheidbarer Form enthalten, und versetzt das Gemisch vor dem Rieseln kontinuierlich mit so viel Kalkwasser, daß das Wasser nach Passieren des Rieslers frei von Eisen und Ätzkalk ist. Das durch Umsetzung mit dem Ätzkalk gebildete kolloidale Ferrohydroxyd wird im Riesler durch den Luftsauerstoff zu Ferrisalz oxydiert, das dann beim Übergang ins Gel das organisch gebundene Eisen unlöslich mit niederreißt. **(D. R. P. 294 098.)**

Zur Enteisenung von mit Chlor behandeltem Wasser, das ein Vielfaches von der Eisenmenge in kolloidaler Form enthält, die nach der vorhandenen Menge Chlor zu erwarten wäre, filtriert man das Wasser durch ein Sandfilter, das das gesamte Eisen zurückhält. **(D. R. P. 319 963.)**

Zur Wasserenteisenung passiert man es durch faserige Filter (Cellulose, Papierstoff, Gewebe, Kork usw.), in denen durch Reduktion von Permanganat (oder Manganat) feinst verteiltes Mangansuperoxydhydrat niedergeschlagen wurde. **(D. R. P. 145 797.)** Statt des letzteren kann man nach dem Zusatzpatent auch andere Oxyde oder Oxydhydrate des Mangans in den Poren der Filtermasse bilden. **(D. R. P. 154 792.)**

Über die Enteisenung von Grundwasser nach dem Verfahren von **Deseniss** und **Jacobi** durch gleichzeitige Filtration und Durchlüftung zwecks Oxydation des Eisens und seiner Abscheidung als Ocker, der in dem feinen Filtermaterial zurückgehalten wird, siehe **L. Darapsky, J. f. Gasbel. 1907, 1160.**

Die Enteisenungsverfahren sind im übrigen vorwiegend mechanischer Art und bieten wenig chemisches Interesse. Erwähnt seien:

Verfahren und Apparate zur Enteisenung von Wasser nach **D. R. P. 260 267** u. **261 636.**

Verfahren zur Enteisenung von Rohwasser in der Saugleitung der zur Beförderung des Wassers in den Vorratsbehälter einer Wasserversorgungsanlage dienenden Pumpe. **(D. R. P. Anm. B. 61 372, Kl. 85 a.)**

Geschlossene Enteisenungsvorrichtung für Wasser. **(D. R. P. 246 905.)**

Verfahren zur Enteisenung von Wasser durch Anreicherung mit Luft, ohne Anwendung von Pumpen, wobei man das Wasser vor seinem Eintritt in ein Filter einen mit Durchlochungen versehenen, in die Druckleitung eingebauten Injektor durchfließen läßt. **(D. R. P. 254 857.)**

Verfahren und Vorrichtung zum Enteisnen von Wasser mittels einer Pumpe, bei der ein Ventil gegen Ende des Saughubes ein Nachsaugen von Luft ermöglicht. **(D. R. P. 280 818.)**

Verfahren und Vorrichtung zur Enteisenung von Grundwasser mittels mit Luft gesättigten Wassers in einem geschlossenen Strome. **(D. R. P. 282 408.)**

Geschlossene Enteisenungsvorrichtung, bei der das Wasser zusammen mit der Oxydationsluft Schichten von Kontaktmaterial durchströmt. **(D. R. P. 277 701** und **280 864.)**

Verfahren zur Enteisenung von Kühlwasser bei Verwendung von Kaminrückkühlern in besonderer Vorrichtung, die den Zusatz von Chemikalien gestattet. **(D. R. P. 295 652.)**

Die Bauart und Wirkungsweise neuzeitlicher Wasserenteisenungsanlagen ist in **Zeitschr. f. Brauwes. 43, 265** beschrieben.

611. Wasserreinigung mit Metallen und Metallsalzen (-verbindungen).

Über ein Wasserreinigungsverfahren mit Hilfe von metallischem Eisen und Preßluft siehe **D. R. P. 61 254, 61 255** und **61 381.**

Die Methode der Wasserenthärtung durch Luminatoren beruht auf der Behandlung des Kesselspeisewassers mit Licht, das auf das langsam über Aluminiumbleche herunterrieselnde Wasser strahlt. Sie ähnelt der Methode zur Entfernung der Wassercarbonathärte durch schnelles und hohes Erhitzen des Wassers und gleichzeitiges Austreiben der Kohlensäure insofern, als auch hier durch Reibung des Wassers auf Aluminiumplatten ein Teil der Kohlensäure entfernt wird und kleine Mengen Aluminium aus den Rinnen mitgerissen werden, die so wirken wie der ausgeschiedene kohlensaure Kalk, der im Dampfkessel aus der ursprünglich kolloidal gelösten Form krystallinisch ausfällt und sich dann leicht aus dem Kessel entfernen läßt, weil seine Form körnig ist und scharfem Mauersand gleicht. Es bleibt dann nur noch der Gips in Lösung bis er infolge von Übersättigung ausfällt. Der technische Effekt des Luminatorverfahrens, der übrigens im Dunkeln ausbleiben soll, liegt also darin, daß durch Ausscheidung des kohlensauren Kalkes in krystallinischer Form eine Ausfällung dieses Kesselsteinbildners mit Gips nicht mehr möglich ist. **(G. Hilliger, Zeitschr. f. Dampfk. -u. Masch.-Betr. 36, 189.)** Vgl. die anderen Erklärungsversuche der Wirkungsweise der Aluminiumplatten **ebd. S. 190.**

Um hartes Wasser weich zu machen, läßt man es nach **D. R. P. 266 820** unter Druck kalt auf Aluminiumplatten oder auf Platten, die aus aluminiumhaltigen Legierungen bestehen, aufschlagen.

Das Luminatorverfahren ist nach **E. E. Basch, Zeitschr. f. Dampfk.- u. Masch.-Betr. 36, 125** kaum geeignet ein steinfreies Speisewasser zu liefern. Vgl. das ebenfalls ungünstige Urteil von **H. B. Lake in J. Soc. Chem. Ind. 31, 57.**

Zur Herstellung einer zur Wasserreinigung im Großbetriebe geeigneten kolloidalen Eisenhydroxydlösung ohne Dialyse versetzt man schwefelsäurefreie Eisenchloridlösung allmählich mit jeweilig so viel schwefelsäurefreier Sodalösung, daß sich der entstehende Niederschlag immer wieder löst und so lange, bis die Lösung im durchfallenden Lichte noch klar erscheint, jedoch mit Rhodansalz nicht mehr reagiert. Man fällt nun mittels stark verdünnter Soda oder Bicarbonatlösung, so daß die Flüssigkeit noch schwach sauer bleibt, chlorhaltiges Eisenhydroxyd aus, wäscht den kolierten Niederschlag mit wenig Wasser und löst ihn in der nötigen Wassermenge evtl. unter Zusatz von sehr wenig Eisenchlorid. **(D. R. P. 178 778.)** Nähere Angaben über die Ausführung dieses Wasserreinigungsverfahrens und über die Herstellung der kolloidalen Eisenoxydhydratlösungen macht **H. Schweikert** in **Chem.-Ztg. 1907, 16.**

Zur Herstellung kolloidaler Tonerdehydrate, die sich zum Ausfällen von Schwebekörpern aus neutralen wässerigen Lösungen und daher zur Klärung von Wasser und Abwasser, ferner für verschiedene andere chemische Industrien eignen, trägt man stark gekühlte und verdünnte Tonerdesalzlösung in eine ebensolche Ammoniaklösung ein und rührt zur Bewirkung der Umsetzung mittels Ammoniakgas enthaltender Luft. **(D. R. P. 383 388.)**

Dem Kesselspeisewasser zugesetzte chromsaure Salze reagieren nach den Gleichungen

$$CaCO_3 \cdot CO_2 + Na_2Cr_2O_7 = CaCrO_4 + Na_2CrO_4 + 2\,CO_2;$$
$$CaSO_4 + Na_2Cr_2O_7 = CaCrO_4 + Na_2SO_4 + CrO_3;$$
$$(CaCO_3 \cdot CO_2 + CaSO_4) + Na_2Cr_2O_7 = 2\,CaCrO_4 + Na_2SO_4 + 2\,CO_2$$

und üben gewiß günstigen Einfluß aus, ohne die Metallteile zu schädigen, kommen jedoch ebensowohl aus ökonomischen, wie ihrer Giftigkeit wegen aus sanitären Gründen als Wasserreinigungsmittel gar nicht in Frage. **(D. R. P. 80 220.)**

Zur Reinigung des Wassers von Schmimmbädern bedient man sich des Kupfersulfates, das gegenüber dem Chlorkalk den Vorteil der Geruchlosigkeit und konstanten Wirkung besitzt, die Augen und Schleimhäute des Badenden nicht reizt und billiger, vor allem aber auch anhaltender wirksam ist als Chlorkalk, der mit vollzogener Umsetzung seine Wirksamkeit einbüßt. **(S. J. Thomas,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 235.)** Vgl. **Techn. Rundsch. 1905, 121 u. [617].**

G. W. Heise und **R. H. Aguilar** sprechen dagegen dem Kupfersulfat als chemisches Reinigungsmittel von Schwimmbassins den Wert ab und befürworten den täglichen Zusatz einer Chlorkalkmenge, die für 1 Mill. t Wasser 2 t wirksamen Chlor entspricht. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 30, 25.)**

Auch Eisen- oder Kupferchlorür wurden als wirksame Sterilisationsmittel für Gebrauchs-, speziell Schwimmbadwässer vorgeschlagen. Vgl. **J. f. Gasbel. 1898, 518.** Es sei erwähnt, daß nach Untersuchungen von **M. Edel** jede Person an das Badewasser eines Schwimmbades 26—28 Milliarden Keime abgibt; ein Fußbad allein lieferte 180 Millionen Keime. **(Archiv f. Hygiene 19, 225.)**

Über Wasserreinigung mit Tonerdesulfat und einem Gemenge von Eisenvitriol und Kalkmilch siehe **D. Ind.-Ztg. 1869, Nr. 49** bzw. **Polyt. Zentr.-Bl. 1870, 224.**

612. Spezialgebrauchswässer: Papier- und Gasfabrikation.

Über Reinigung von Papierfabrikgebrauchswässern nach den verschiedenen Methoden und über die Vorzüge des Kalk-Sodaverfahrens ebenso wie des Permutitverfahrens berichtet **H. Ackert, Papierfabr. 9, 1128.**

Die mechanische Aufbereitung von Wasser für Papierfabrikationszwecke beschreibt **A. Voigt** in **Papierfabr. 1917, 509 ff.**

Von welcher Bedeutung die Beschaffenheit des Wassers für die Papierfabrikation ist, geht aus den Versuchen von **Schwalbe** hervor, der feststellte, daß Hartsalze des Wassers in Gegenwart von Zellstoff die Ausfällung des Harzleimes wesentlich begünstigten, so daß sich der Alaun als das eigentliche Fällungsmittel mit dem nunmehr in fester Form vorliegenden Harzleim umsetzen muß und die Reaktion viel langsamer vor sich geht. Während z. B. inkrustierte Fasern so weit auf den Harzleim fällend wirken, daß 18% der Harzmenge auf der Faser bleiben und 84% in das Abwasser gehen, scheiden sich bei Verwendung von Wasser mit 12 Härtegraden 54%, mit magnesiumchloridhaltigem Wasser sogar 84% der Harzmenge in grobflockiger Form aus. Überdies reagieren harte Wässer auch mit der schwefelsauren Tonerde unter Bildung von Gips, so daß es zweckmäßig erscheint, der Art des Papierfabrikations-Gebrauchswassers besondere Aufmerksamkeit zu schenken. **(Papierfabr. 10, Heft 28a, 62.)** — Vgl. **Bd. II [138].**

Zur Enteisnung des Gebrauchswassers für Papier- und Cellulosefabriken ist es wichtig, festzustellen, in welcher Form das Eisen vorhanden ist. Als doppeltkohlensaures Eisenoxydul vermag man es durch Lüftung in offenen und geschlossenen Apparaten, die im letzteren Falle mit Holzwolle oder grobporigen Steinmassen beschickt sind, oder auch durch Koksberieselung so weit zu entfernen, daß nur noch 0,1—0,2 mg im Liter enthalten bleiben. Ist das Eisen als schwefelsaures oder huminsaures Salz vorhanden, so muß es durch chemische Fällung, z. B. mit Kalk und Aluminiumsulfat abgeschieden werden. **(A. Schreier, Papierfabr. 1911, 64.)**

Über die Enteisnung des Papierfabrikationsgebrauchswassers durch Zusatz von alkalischen Erden und Einschaltung einer Kläranlage siehe **Wochenbl. f. Papierfabr. 1917, 826.**

Zur Gebrauchswasserreinigung in der Papierfabrikation kann man sich des sämtliche härtenden Stoffe entfernenden Kalk-Barytverfahrens bedienen, oder des Kalk-Sodaverfahrens, das über-

dies neben der Eisen- und Kohlensäure auch noch die Kieselsäure beseitigt, und schließlich des Permutitverfahrens dann, wenn das Wasser ausschließlich Gips enthält. Je nach der Wasserart und dem Zweck wird man daher die Reinigungsmethoden von Fall zu Fall wählen müssen; die Arbeit von **M. Igel** in **Papierfabr. 14, 450, 473, 497** u. **521** bringt in dieser Richtung wertvolle Hinweise.

Bei der Sterilisation von Brauchwässern (Gaswerkkühlwässer), die in den Sickergruben zahlreiche Spaltpilze beherbergen, machte **E. Kaudela** die besten Erfahrungen mit der Verwendung elektrolytisch nach **Hass** und **Oetel** bereiteten Chlorlauge, die in der Menge von 300 l täglich verwendet, im Liter 5 g aktives Chlor enthielt, so daß auf 1 l Brauchwasser 4 mg wirksames Chlor entfielen, die pro Kubikmeter des zu reinigenden Wassers einen Kostenaufwand von 0,25 h (Goldwährung) verursachten. **(Zeitschr. f. Gas u. Wasser 54, 309.)**

613. Textil- und Lederindustrie-Gebrauchswässer.

Die Grundsätze der Wasserreinigung für die Gebrauchswässer der Textilindustrie erörtert **E. Ristenpart** in **Monatsschr. f. Textilind. 1909, 156.**

Über die Bedeutung des Permutit-Wasserreinigungsverfahrens für die Textilindustrie siehe das Referat in **Färberztg. 1917, 27.**

Wenn auch das Permutitverfahren Wasser bis auf 0°, andere Reiniger es nur auf 3° enthärten, weist **A. Queisser** im Gegensatz zu den Angaben von **A. Risch** darauf hin, daß die Permutitreinigung für Wollwäschereien aus verschiedenen Gründen nicht imstande ist, das Kalk-Sodaverfahren, bei dem keine fremden Stoffe in das Wasser gelangen, zu verdrängen. So ist es z. B. nötig dem Permutitfilter bei stark verunreinigtem Wasser ein Kiesfilter und bei eisenhaltigem Rohwasser sogar einen besonderen Enteisenungsapparat vorzulegen, so wie es nötig ist, kohlensäurereiche Wässer vor der Permutierung über Marmor rieseln zu lassen. Dadurch stellt sich das Verfahren naturgemäß viel teuerer als jenes der Kalk-Sodareinigung, und dazu kommt, daß die Ablaugen des Permutitverfahrens wegen ihres Gehaltes an Magnesium- und Kaliumchlorid zur Zerstörung der Kanalzementrohre führen können. Verfasser empfiehlt daher bestenfalls eine Kombination des Permutit- und Kalk-Sodaverfahrens. **(Zeitschr. f. d. ges. Textilind. 15, 903** bzw. **832.)**

Siehe dagegen die auf zahlenmäßigen Angaben beruhende Erwiderung von **A. Risch,** der besonders darauf hinweist, daß sich mit Hilfe des permutierten Wassers große Seifenmengen ersparen lassen, wobei als weiterer Vorteil hinzukommt, daß das Permutitverfahren automatisch stets Wasser von demselben Reinheitsgrade liefert, so daß auch die mit ihm gewaschene Wolle sich gleichmäßig und egal färben läßt. **(Zeitschr. f. d. ges. Textilind. 15, 832.)**

Zur quantitativen Fällung des Eisens aus eisenhaltigem Wasser, besonders für Zwecke der Textilindustrie schüttelt man das Wasser mit frischgefälltem Bariumcarbonat, das das Ferrocarbonat oder die Verbindungen des Eisenoxyduls mit Humussäure mit sich niederreißt. **(Welwart, Chem.-Ztg. 1907, 329.)**

Ein Filter zum Reinigen, Enteisnen und Entmanganen von Färbereigebrauchswasser besteht aus Kiesschichten, die nach unten hin an Dicke zunehmen und mit Bimssteinschichten abwechseln, deren Körner mit Eisenchloridlösung getränkt, dann bei 150° getrocknet, dann längere Zeit in Wasserglas eingelegt werden, worauf man sie mit Ammoniak behandelt, abermals bei 150° trocknet und schließlich mit einer Lösung von Kaliumpermanganat tränkt. **(D. R. P. 253 835.)**

Über Gerbereigebrauchs- und Kesselspeisewasser siehe die Angaben von **W. Appelius** in **Ledertechn. Rundsch. 5, 105, 113** u. **121.**

614. Brauerei- und Gärungsgewerbe-Gebrauchswässer.

Über die Sterilisierung von Wasser zu Reinigungszwecken in der Brauerei siehe **H. Bill, Zeitschr. f. ges. Brauwes. 34, 617** u. **629.**

Die besten Brauwässer sind die carbonatärmsten, und es ist daher vor allem auf Entfernung der Carbonate Bedacht zu nehmen. Sie erfolgt entweder durch Ausscheidung mittels des Kochprozesses unter gewöhnlichem oder Überdruck, mit Kalk, durch Neutralisation mit Säuren oder durch teilweise Unschädlichmachung durch Gips. In manchen Fällen führt auch das Abkochen des Wassers allein schon zu einer wesentlichen Verbesserung. Sehr harte Wasser werden intensiv durchgewirbelt und unter hohem Druck erhitzt. Siehe auch die Vorrichtung zum Entcarbonisieren von Brauwasser nach **D. R. P. 297 178.** Die Carbonate des Kalkes und Magnesiums werden so krystallinisch ausgeschieden und können dann leicht filtriert werden, Gips und Calciumchlorid bleiben unverändert. **(E. Jalowetz, Wochenschr. f. Brauer. 28, 494.)**

Zur Abscheidung der kohlensauren Salze des Calciums und Magnesiums und des Hydroxydes des letzteren aus Brauwässern, erhitzt man das Wasser unter Druck bei gleichzeitiger Bewegung und trennt die Niederschläge von dem Wasser, das in seinem Gehalt an vorteilhaft wirkenden Salzen fast vollkommen unverändert bleibt. **(D. R. P. 286 339.)**

Zur Beseitigung der Carbonathärte für Extraktionszwecke in der Gärungsindustrie setzt man dem Wasser alaunbildende Sulfate dreiwertiger Metalle (Eisen, Aluminium) in solcher Menge zu, daß die Alkali- und Erdalkalicarbonate des Wassers in Sulfate oder Alaune umgewandelt werden. Die neben oder an Stelle von Milchsäure verwendete Schwefelsäure kann ganz oder teilweise durch Aluminiumsulfat ersetzt werden. **(D. R. P. 297 873.)**

In **Wochenschr. f. Brauer. 30, 209** bespricht **W. Windisch** die verschiedenen Entcarbonisierungsverfahren und verbreitet sich weiter **ebd. S. 378** bzw. **513** im speziellen über die Ausscheidung der Carbonate durch Kalk und Gips. Vgl. dazu die Arbeiten von **A. Reichard** und **E. Moufang,** ferner **K. Maurer** und **F. Steinecker** in **Zeitschr. f. ges. Brauwes. 36, 309** bzw. **29** bzw. **44.** Siehe auch **W. Rochlitzer** und **F. Schüllhorn, ebd. 36, 9** bzw. **585.**

Zur Entmanganung von Brauwasser setzt man unter gewissen Bedingungen, die **O. Fürnrohr** in **Zeitschr. f. ges. Brauwes. 37, 369** u. **381** angibt, in bestimmter Menge klares, gesättigtes Kalkwasser zu dem Betriebswasser, filtriert den ausgeschiedenen Kalk-, Magnesia-, Eisen- und Manganniederschlag ab und filtriert dann weiter zur völligen Manganabscheidung durch ein mit Braunstein präpariertes, scharfes Kiesfilter.

615. Trinkwassersterilisierung, Literatur und Allgemeines. Armeetrinkwasser.

Fischer, F., Das Wasser. Leipzig 1914. — Feistmantel, C., Trinkwasser und Infektionskrankheiten. Leipzig 1904. — Bothas, L., Massendestillation von Wasser, insbesondere zur Erzeugung von Trinkwasser und Lokomotivspeisewasser. Berlin 1908. — Hambloch, A,. und C. Mordziol, Über Trinkwasserversorgung im Felde nebst Vorschlägen über die Verwendbarkeit vulkanischer Filtermaterialien. 1915. — Witte, Die Trinkwasseruntersuchung im Felde. Berlin 1917. — Arndt, K., Über die Herstellung großer Mengen keimfreien Trinkwassers durch Chlorierung. Berlin 1918. — Grünhut, L., Trinkwasser und Tafelwasser. Gewinnung, Untersuchung und Beurteilung, Statistik und Gesetzgebung. Leipzig 1920.

Über den Stand der Trink- und Nutzwasserfrage bis 1916 unterrichtet **R. Grassberger** in **Österr. Chem.-Ztg. 19, 29.**

Über Blutkohle als Entkeimungsmittel für kleine Trinkwassermengen siehe **G. Salus** in **Gesundheitsing. 1917, 46.**

Die drei souveränen Mittel zur Trinkwassersterilisation sind Chlor, Ozon und die ultravioletten Strahlen. Am einfachsten ist es stets, das Wasser mit Chlorkalk zu sterilisieren, da dieser überall zu haben ist und durch seinen Zerfall in Wasser, Calciumchlorid, Ätzkalk und Salzsäure, die weiter unter Bildung unschädlicher, auch sonst im Wasser enthaltener Stoffe reagieren, vollkommen unschädlich ist. Die Ozonisierungsanlagen müssen natürlich erst errichtet werden, so daß diese Art der Sterilisation beim Ausbruch von Epidemien ebensowenig in Betracht kommt wie das Sterilisationsverfahren mit Hilfe der ultravioletten Strahlen. Doch liegt in letzterer Methode jedenfalls für die Zukunft für stabile Anlagen das wertvollste Verfahren zur Entkeimung von Trinkwasser vor, wenn es der Technik gelungen sein wird, die bisherige Unsicherheit des Betriebes, gegeben durch die leichte Verletzbarkeit der Lampen, zu beheben.

Aus dem Inhalt einer übersichtlichen Zusammenstellung über die chemischen Trinkwassersterilisationsmethoden von **C. Kippenberger** geht hervor, daß die sicherste und bepuemste Behandlungsweise durch die Anwendung von freiem Chlor oder Chlorkalk mit nachträglicher Entfernung des Überschusses mittels Natriumthiosulfates oder Wasserstoffsuperoxydes gegeben ist. Praktisch wenig geeignet sind die Kaliumpermanganatmethoden, und auch die sog. Huminverfahren stehen hinsichtlich der Sicherheit der Wirkung der Chlormethode nach. Sehr geeignet ist die Bestrahlung des Wassers mit Ultralicht und besonders die Ozonisierung des Wassers, da das Ozon Fett und Eiweißstoffe an sich bindet und so die Mikroorganismen zerstört, deren Reste schließlich durch Filtration entfernt werden. **(Ber. d. Pharmaz. Ges. 1918, 230.)**

Vor dem Kriege galt die Trinkwassersterilisierung mit Chemikalien als veraltet, da man darauf hinwies, daß durch diese Methoden neue Fremdsalze in das Wasser gebracht werden. Im Kriege traten diese Verfahren jedoch wieder in den Vordergrund, wenigstens in der ersten Zeit. Später wurden allerdings auch im Felde zentrale Sterilisieranlagen errichtet bzw. Filter bereitgestellt, die kleinere oder größere Abteilungen mit einwandfreiem Wasser versorgten. Vgl. **Gärtner, Chem.-Ztg. 1918, 927.**

Ein Filtrierverfahren zur Entkeimung von Trinkwasser unter Benützung von mit verdünnter Säure- oder Sodalösung vorbehandeltem Vulkanit, das ist ein sortierter basaltischer Lavaschlackensand von bestimmter sehr geringer Korngröße (0,02 mm), ist in **D. R. P. 300 318** beschrieben.

Als brauchbarste Verfahren zur Wasserdesinfektion im Felde waren nach **H. Kühl** anzusehen: Das Abkochen des filtrierten Wassers, verbunden mit nachfolgender Beseitigung des Kochgeschmackes, ferner die Filtration mit Benützung geprüfter und im Gebrauch überwachter Berkefeld- und Hansafilter und schließlich die Ozonisierung des filtrierten und evtl. vom Eisen befreiten Wassers. **(Zeitschr. f. öffentl. Chem. 20, 382.)**

Die sicherste Methode der Trinkwassersterilisation ist das Abkochen. Durch 5—10 Minuten langes Kochen wird jedes Wasser von infektiösen Keimen befreit. Die von der deutschen Heeresverwaltung während des Krieges eingeführten Trinkwasserbereiter arbeiteten in der Art, daß das in einem Vorfilter filtrierte Wasser in einem Kochkessel von Keimen befreit durch einen Kühler lief und durch Zuführung von steriler Luft schmackhaft gemacht wurde. **(Pharm. Ztg. 59, 788.)**

Über Trinkwasserbeschaffung im Felde und die verschiedenen chemischen Methoden, ferner die Wärmesterilisatoren, Sucrofilter, Ozonanlagen, Quarzlampensterilisatoren, besonders die als

am meisten geeignet bezeichneten Berkefeldfilter siehe **F. M. Behr, Wasser, 12, 57** u. **71.** Siehe auch ferner **Serger, Gesundheitsing. 1917, 46; A. Schreier, Z. Ver. Gas- u. Wasserfachm. 41, 221, 245** u. **260** bzw. **Salomon, J. f. Gasbel. 59, 397** und **Christian, Das Wasser 11, 135.**

Nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1913, 47** reinigt man Trinkwasser in einfachster Weise durch momentanes Erhitzen auf 79—82° und sofortiges Abkühlen.

Die Apparate zur Destillation des Meerwassers und Gewinnung von Trink- und Gebrauchswasser mit Leistungen von 100—1800 cbm Wasser täglich, beschreibt **E. Golz** in **Chem. Apparatur 2, 5** u. **17.**

Ein wohlschmeckendes Wasser soll man erhalten können, wenn man Meerwasser vor der Destillation mit Oxalsäure oder Zucker versetzt. **(D. R. P. 51 320.)**

Durch intensive Behandlung von zerstäubtem Wasser mit Luft kann man es von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure befreien und Genußzwecken zuführen. **(D. R. P. 291 347.)**

616. Permanganat und Superoxyde.

Zur Reinigung des Trinkwassers im Felde verwendet man nach einem Referat in der **Pharm. Zentrh. 1910, 518** zwei Mischungen, die zweckmäßig in Tablettenform gebracht werden. Die erste Mischung besteht aus 0,03 g Kaliumpermanganatpulver und 0,06 g Alaunpulver, die man in 1 l Wasser löst. Nach 5 Minuten fügt man die zweite Mischung zu, die aus 0,03 g Natriumthiosulfatpulver und 0,06 g trockenem Natriumcarbonatpulver besteht, und filtriert den Niederschlag, der größtenteils aus Mangan besteht, nach einigen Minuten ab. Bei sehr unreinem Wasser muß man von der ersten Mischung so viel nehmen, daß nach 5 Minuten das Wasser noch schwach rosa gefärbt ist, dann wird die entsprechende Menge der Mischung 2 hinzugefügt. Das erhaltene Trinkwasser ist klar, ohne unangenehmen Geschmack und sehr verbessert.

Man kann dieses **Lambert**sche Verfahren nach **Farbe und Lack 1912, 36** auch in der Weise ausführen, daß man 1 l des zu reinigenden Wassers, je nach dem Grade seiner Verunreinigung, mit 5—15 dg eines gepulverten Gemenges von 60 g Kaliumpermanganat, 50 g Braunstein und 390 g Talkum versetzt, durchrührt und 10 Minuten stehen läßt. Man fügt dann 2 Tropfen einer gesättigten wässerigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron zu, die eine Spur salpetersaures Wismut enthält, rührt 1 Minute durch, läßt dann absitzen, filtriert durch Fließpapier und erhält so ein klares, farbloses, steriles Wasser, das ohne weiteres genießbar ist. Das Verfahren läßt sich natürlich auch im größeren Maßstabe anwenden.

Nach **Debuchy** genügt es, 1 l des zu reinigenden Wassers mit 0,3 g Kaliumpermanganat zu versetzen, die Lösung 2—3 Stunden stehenzulassen, sodann 0,004 g Resorcin hinzuzufügen und nach etwa 5 Minuten durch Watte oder durch Papier zu filtrieren. **(Schweizer Wochenschr. 1910, 302.)** Vgl. auch **D. R. P. 227 087**: Entkeimung des Trinkwassers durch Filtration für sich oder im Gemenge mit überschüssiger Permanganatlösung über einen Zeolithen, der manganhaltig ist.

Zur Reinigung von Trinkwasser behandelt man das Wasser nach **F. P. 450 581** während 1 Stunde mit so viel Calciumpermanganat, evtl. unter Zusatz von Kalk und Kreide, daß schließlich noch 3 g des übermangansauren Salzes für 1 cbm Wasser übrigbleiben, worauf man zur Entfernung der Mangan- und Eisenoxyde über Gußeisenstücke von etwa 20 mm Größe filtriert. Vgl. **D. R. P. 124 986, 166 625** und **170 341.**

In **Pharm. Ztg. 59, 804** wird empfohlen zur schnellsten Trinkwasserreinigung die im Handel befindlichen Mikrocidtabletten anzuwenden, die aus einer physiologischen Mischung der Superoxyde mehrerer Erdalkalimetalle bestehen.

Zur Klärung und Sterilisation von Trinkwasser setzt man Manganoxydulsalze und nur so viel Permanganat zu, daß die Keime nicht abgetötet werden, wohl aber kolloidale Lösungen von Manganoxyden entstehen, die dann zusammen mit den trübenden Substanzen und Keimen im Filter ausgefällt und an die Filtersubstanz fest angeklebt werden. Je nach dem Vorwalten des Permanganates oder Manganoxyduls leitet man das Wasser dann mit einer Stundengeschwindigkeit von 25 m über reduzierte oder oxydierte Manganoxyde, die auf die Keime tötend einwirken. Zugleich werden die Basen der Permanganate bei Mitverwendung von Zeolithen von diesen gebunden und es entsteht ein neutrales und schmackhaftes Wasser. Je nach der Keimzahl und Trübung des Wassers genügen 1—30 mg Permanganat pro Liter des zu reinigenden Wassers. **(D. R. P. 278 885.)** Nach dem Zusatzpatent filtriert man das mit den Salzen versetzte, zunächst klare und erst nach längerem Stehen ausflockende Wasser mit großer Geschwindigkeit durch aus feinem Sand bestehende Filter und erhält so ein klarbleibendes, bakteriologisch völlig einwandfreies Filtrat. **(D. R. P. 290 936.)**

Zur Entfernung von Manganoxydulsalzen aus dem Trinkwasser filtriert man es über braunsteinhaltiges Material, wobei der Braunstein das Manganoxydul mit Hilfe eines halb aufspaltbaren Sauerstoffatomes unter Bildung von Manganomanganiten addiert. Die an das Mangan gebundene Säure (in der Praxis stets Kohlensäure, da auch Mangansulfat durch die Bicarbonate der natürlichen Wässer neutralisiert wird) wird dabei in Freiheit gesetzt. **(J. Tillmans** und **O. Heublein, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 27, 253.)**

F. Blatz empfiehlt dagegen in **Apoth.-Ztg. 1898, 728** die Verwendung eines Gemenges äquivalenter Mengen von Natriumsuperoxyd und Citronensäure als Desinfektionsmittel für Trinkwasser im Verhältnis von 1 : 1000 des zu reinigenden Wassers. Auch Calcium- und

Magnesiumsuperoxyd wurden zu demselben Zweck empfohlen, ebenso wie sich Wasserstoffsuperoxyd, in der Menge 1 : 1000 dem zu reinigenden Wasser zugesetzt, als gutes Desinfizienz erwies. **(Altehofer, Zentr.-Bl. f. Bakt. 8, 131.)**

Zur Trinkwassersterilisierung genügen bei einer Einwirkungsdauer von 24 Stunden 0,05% Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol), die dann nicht entfernt zu werden brauchen. Bei sechsstündiger Sterilisierungsdauer braucht man 0,15% und bei 3—4 Stunden 0,5% Wasserstoffsuperoxyd, dessen Reste in diesen beiden Fällen nachträglich durch ein steril zu behandelndes Katalasepräparat zu entfernen sind. **(E. Merks, Jahresbericht 1909.)**

Um Wasser keimfrei zu machen, versetzt man beispielsweise 100 l filtriertes Berliner Leitungswasser zuerst mit 200 g chemisch reiner 25 proz. Salzsäure und dann mit 200 ccm 3 proz. chemisch reinem Wasserstoffsuperoxyd, läßt 24 Stunden stehen und fügt 112 g reines Natriumbicarbonat bei. Es entstehen so nur sehr geringe Kochsalzmengen, und zugleich hinterbleiben nach völliger Neutralisation nur noch 0,05% Salzsäure, die dann neutralisiert werden, so daß das Wasser weder im Geschmack noch in den anderen Eigenschaften ungünstig beeinflußt wird. Man verwendet am besten eine bekanntlich sehr haltbare Lösung von Wasserstoffsuperoxyd in Salzsäure in den angegebenen Mengen. **(D. R. P. 280 998.)**

Zur Befreiung des mit Wasserstoffsuperoxyd sterilisierten Wassers vom Überschuß des Mittels bringt man das Wasser mit Mangansuperoxyden, Manganoxyden oder deren Hydraten, die im Gemenge oder allein auf Träger niedergeschlagen sind, in Berührung, wobei man auch in der Weise verfahren kann, daß man das Wasser durch die Manganverbindungen filtriert oder es mit den Manganverbindungen schüttelt. Mit diesen auch im Überschuß anwendbaren höheren Manganoxyden erzielt man nicht nur den technischen Effekt der völligen Entfernung des Wasserstoffsuperoxydes, sondern auch die Ausscheidung der Manganverbindungen, die in der ersten Reaktionsphase löslich geworden sind. **(D. R. P. 283 475.)**

617. Metalle und Metallsalze (-verbindungen).

Zur Entkeimung von Trinkwasser jeder gewünschten Härte setzt man ihm so viel Kalkmilch zu, als zur Enthärtung nötig ist und außerdem noch einen geringen zur Desinfektion erforderlichen Überschuß, fügt dann nach ausreichendem Stehen der Mischung die zur Aufrechterhaltung der gewünschten Härte nötige Menge von Natriumbicarbonat bei und entfernt nach Filtration vom Niederschlage die entstandene Alkalität mit der durch Titration bestimmten Menge Schwefelsäure. Es genügen 0,250 g CaO pro Liter Wasser, um es nach fünfstündiger Einwirkung sicher zu sterilisieren. **(D. R. P. 278 367.)**

Zur Erzeugung keimfreien Trinkwassers versetzt man das Rohwasser mit so viel Kupfersulfat und Kaliumpermanganat, als zur Abtötung der Keime nötig ist, worauf man die Metalle mit Wasserstoffsuperoxyd ausfällt und das Wasser filtriert. Das Kupfersulfat wirkt nicht nur baktericid, sondern spaltet auch katalytisch Sauerstoff aus dem Permanganat ab, während das Wasserstoffsuperoxyd die Oxydation des Permanganates zu Braunstein und des Kupfersulfates zum Kupferoxyd bewirkt. Die Präparate werden einschließlich des Wasserstoffsuperoxydes zweckmäßig in Tablettenform verwendet. **(D. R. P. 281 810.)**

Besonders deutlich wurde die bedeutende Giftwirkung der Kupfersalze gelegentlich eines Versuches, der zur Algenabtötung unternommen wurde. Nach Zusatz von 1 Tl. Kupfervitriol auf 2 Mill. Tl. Wasser eines mit grünem Schaum bedeckten Teiches verschwanden die Algen nach 90 Stunden, und das Wasser erwies sich völlig kupferfrei. Wesentlich größer muß die Konzentration der Kupfersalzlösung sein, um pathogene Keime zu töten, so daß man nur eine 1 proz. Kupfervitriollösung als wirkliche Desinfektionslösung betrachten kann, wenn es sich darum handelt, Typhus oder ähnliche Keime zu vernichten. Andererseits genügt 24 stündiges Aufbewahren von verseuchtem Wasser in Kupferkannen, um es völlig zu entkeimen. **(Papierztg. 1906, 167.)** — Vgl. **[611]**.

Im Gegensatz zu dieser Anschauung kommen **W. Clark** und **M. Gage** zu dem Schluß, daß der Erfolg beim Aufbewahren infizierten Wassers in kupfernen Kannen zweifelhaft ist oder zum mindesten lange Zeit auf sich warten läßt, und überdies metallisches Kupfer kaum eine größere keimtötende Kraft besitzt als andere Metalle. Es soll im Gegenteil eine sehr verdünnte Lösung von Kupfersulfat in Einzelfällen eine entschieden kräftigende Wirkung auf die bakterielle Tätigkeit besitzen und eine schnelle Vermehrung der Keime bewirken, während das umgekehrte Verhältnis eintreten würde, wenn man das Wasser die gleiche Zeit ohne jede Behandlung stehen ließe.

Von der enormen Wirksamkeit der Kupfersalze zeugt übrigens die Tatsache, daß 1 g metallisches Kupfer als Kupfersulfat in 16 000 t Wasser noch katalytische Wirkungen äußert. **(R. Luther, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 2050.)**

Silberfluorid zerstört im Verhältnis von 1 : 0,5 Mill. sämtliche Keime des Trinkwassers, mit Ausnahme der Milzbrandsporen, die ebenfalls beträchtlich vermindert werden, während derselbe Effekt mit Silbernitrat auch in einer Verdünnung 1 : 200 000 noch nicht völlig erreicht wird. Das Verfahren erfordert keinerlei Apparate, verändert die Zusammensetzung des Wassers kaum und ist physiologisch unbedenklich. **(E. Paterno und N. Cingolani,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1621** und **1908, 1800.)**

Über die hervorragend antiseptischen Wirkungen, die ein in verseuchtes Wasser eingehängter Silberdraht entwickelt, siehe **P. Saxl, Das Wasser 1917, 336.**

Auf eigenartige Weise erhält man ein Desinfektionsmittel, das sich zur Trinkwasserdesinfektion, zum Haltbarmachen von Lebensmitteln und für die Arzneibehandlung eignet, dadurch, daß man Stoffe von großer Oberflächenentwicklung (Tierkohle, Seesand, Glaspulver) vor unmittelbarer Berührung bewahrt, einige Zeit nahe stark keimtötend wirkenden, in dünner Hülle befindlichen Metallsalzen wie Silbernitrat, Sublimat oder Calomel lagert. **(D. R. P. 316 015.)** — S. a. **[558].**

618. Chlorkalk, Chlorkalkpräparate.

Das Verfahren der Sterilisierung des Trinkwassers mit Chlorkalk wurde von **Traube** 1894 vorgeschlagen und in **Zeitschr. f. Hygiene 16, 149** erstmalig veröffentlicht. Vgl. **A. Jensch, Chem.-Ztg. 1912, 541.**

Über einige gegen Chlorkalk widerstandsfähige Bakterien siehe das Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 174.**

Die desinfizierende Wirkung des Chlorkalkes beruht entsprechend den Gleichungen

$$Ca\langle{}^{OCl}_{OCl} + H_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,HOCl; \qquad 2\,HOCl = 2\,HCl + O_2$$

auf dem Freiwerden von Sauerstoff bei der Wechselwirkung von Calciumhypochlorit und der Kohlensäure des Wassers bei Gegenwart organischer Stoffe, die oxydiert und so unschädlich gemacht werden sollen. Auf Grund verschiedener Daten wie der Löslichkeiten und des Gehaltes an aktiven Sauerstoff und Chlor stellt **M. Champion** übrigens die Formel des Chlorkalkes als Cl · Ca · OCl fest; das Produkt ist stets mit geringen Mengen Calciumchlorid verunreinigt. Am Oxydationsvorgang wird dadurch natürlich nichts geändert. — Vgl. **Bd. II [256].**

Nach Angaben von **Bruns** arbeiten in Amerika mehr als 5000 Wasserwerke mit Chlorgas oder Chlorkalk als Sterilisationsmittel, während in Deutschland nur im Ruhrkohlengebiet dieses ursprünglich von deutscher Seite durch **Traube** eingeführte Verfahren einige Bedeutung erlangt hat. Einige Einzelheiten über die Ausführung dieser Sterilisationsart finden sich in **Chem.-Ztg. 1922, 1092.**

Diese heute in großem Maßstabe verwendete Methode vermag zwar nicht die Entfernung aller Keime zu bewirken, und besonders nicht Typhusbakterien in dem wünschenswerten Maße abzutöten, doch ist die Verminderung der Keimzahl so bedeutend, und auch sonst sind die Resultate so zufriedenstellende, daß man den bei Anwendung wirksamer Mengen stets auftretenden Nebengeschmack mit in Kauf nehmen muß. Dieser Geschmack läßt sich übrigens durch Zusatz von Natriumthiosulfat nach vollendeter Sterilisierung zum größten Teile beseitigen, und außerdem ist diese Art der Wassersterilisation keine bleibende Betriebseinrichtung, sondern eine durch äußere Umstände, z. B. das Auftreten von Seuchen bedingte vorübergehende Maßnahme. **(H. Bruns, J. f. Gasbel. 55, 649.)**

Zur Reinigung von Schmutzwasser nimmt man nach **D. R. P. 105 317** nicht Chlorkalk allein, da dieser in nicht ganz frischem Zustande bei Gegenwart von Kohlensäure, Carbonaten oder Metallsalzen zu schwer zu beseitigenden Trübungen führt, sondern man setzt noch 10—20% Ätzkalk zu, so daß man in der Flüssigkeit kohlensauren Kalk sowie Hydroxydule und Hydroxyde des Eisens oder der Tonerde erhält, die wegen der Gegenwart des Calciumcarbonates leicht filtrierbar sind.

Bei der Entkeimung verseuchten Leitungswassers soll die durch Absitzen geklärte Chlorkalklösung (1 : 100) auf das schon geklärte Wasser zur Einwirkung gebracht werden, also im Reinwasserbecken zulaufen, da die Chlorwirkung innerhalb des Filters nicht stattfindet. Das auf diese Weise mit 0,62 g wirksamem Chlor pro Kubikmeter Wasser innerhalb 5 Minuten von gefährlichen Keimen befreite Elbwasser zeigte keine Geschmacksverschlechterung. Die Kosten des Verfahrens betrugen pro Kubikmeter Wasser 0,03 Pfennig (alte Währung). **(Pfeiffer, J. f. Gasbel. 57, 1008.)**

Nach Untersuchungen von **E. Barton** beträgt die Abnahme der Bakterien bei Anwendung von Kalk und Ferrosulfat 65%, nach der Behandlung mit Calciumhypochlorit nach $1^1/_2$stündiger Ruhe 97,9% und nach der folgenden Filtration 99,8%. Von den gasbildenden Bakterien wurden im ganzen 99% entfernt. **(Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 570.)**

In Notfällen, insbesondere im Felde, kann man Oberflächenwasser zu Trinkzwecken keimfrei machen, wenn man ihm pro Kubikmeter 5—10 g Chlorkalk zusetzt, doch empfiehlt es sich stets, wenn die Verhältnisse es gestatten, die Fällung mit Aluminiumsulfat unter gleichzeitiger Verwendung geringer Chlorkalkmengen (1—1,5 g für 1 cbm) vorzunehmen, besonders wenn es möglich ist das Wasser dann mittels eines Schnellfilterverfahrens zu klären. Zur Beseitigung des Geschmackfehlers setzt man dem Filter oder dem Wasser während der Filtration metallisches Eisen zu und enteisnet das Filtrat. Die Einrichtung des Apparates auf einem fahrbaren Gestell beschreibt **Haupt** in **Das Wasser 11, 91** und **Städteztg. 12, Nr. 4.**

Zur schnellen Klärung von mit Chlorkalk entkeimtem Trinkwasser verwendet man ein trockenes Gemenge von Kohlenpulver und Aluminiumsulfat, das man zur Adsorption des Chlors bzw. zur Ausflockung der trübenden Substanzen dem Wasser zusetzt, worauf man nach einigen Minuten durch ein Tuch filtriert. **(D. R. P. 296 421.)**

Ein Taschenbesteck zur Herstellung von Chlorkalklösung zum Entkeimen von Trinkwasser, enthaltend Chlorkalkpulver und je ein Fläschchen mit Salzsäure und Thiosulfat ist in **D. R. P. 308 060** beschrieben.

Um das z. B. mit 0,3‰ einer 30proz. Chlorkalklösung während 10 Minuten sterilisierte Wasser geruchfrei und genießbar zu machen, setzt man ihm unter Umrühren 0,25—0,3% Natriumperborat oder Wasserstoffsuperoxyd oder andere Persalze zu. Nach einigen Minuten filtriert man das genußfähige Wasser von den ausgeschiedenen Kalksalzen ab, die bei Verwendung von Perboraten auch sämtliche Borsäure enthalten. **(D. R. P. 260 653.)**

Über die Wirkung des Ortizon, eines derartigen Präparates, das den zur Trinkwassersterilisation verwendeten Chlorkalk unschädlich macht und zugleich stark verschmutztes, ungenießbares Wasser so weit verbessert, daß es jeden Beigeschmack verliert, siehe **G. Wesenberg, Hyg. Rundsch. 1915, Sonderdruck.**

Nach **Riemer** und **Endres** ist unter den neueren chemischen Sterilisationsverfahren für Trinkwasser jenes mit Desazon, einer Verbindung von Ortizon, dem Einwirkungsprodukt von Wasserstoffsuperoxyd auf Harnstoff und hochprozentigem Chlorkalk, den mit Kaliumpermanganat und Weinsäure arbeitenden Verfahren, ebenso der Anwendung der Katazidtabletten in jeder Hinsicht vorzuziehen, da das Desazon die vegetativen Bakterienformen in einem nicht allzusehr verschmutzten Wasser schnell und sicher abtötet und das Wasser im Geschmack nicht ungünstig beeinflußt. **(Münch. med. Wochenschr. 63, 212.)**

Einwandfreies Trinkwasser im Felde wird nach **Zeitschr. f. Hygiene 1916, Bd. 81, 208** wie folgt hergestellt: Ein Gemisch von 300 mg „Osmosil" (reine, keimfreie, amorphe Kieselsäure und 200 mg Aluminiumsulfat) werden in 1 l des zu klärenden Wassers gut verrührt. Nach 1—1½ Minuten wird durch ein Moltentuchfaltenfilter filtriert, das Filtrat mit 50 mg Chlorkalk-Wesenberg versetzt und abermals tüchtig umgerührt. Nach weiteren 2 Minuten gibt man 110 mg Natriumsulfit und zur Verdeckung des Geschmackes ein Gemisch von Citronensäure und Zucker oder besser Elaeosaccharium citri. hinzu.

619. Alkalihypochlorite.

Über die Behandlung des Wassers mit Hypochlorit siehe **J. Race** in **Journ. Soc. Chem. Ind. 34, 31.**

Gunnings Methode, trübes Wasser für häusliche wie für gewerbliche Zwecke mit Eisenhypochlorit zu reinigen, ist in **Z. Ver. d. Ing. 14, 134** beschrieben.

Über die Wasserreinigung mit elektrolytisch hergestellter Natriumhypochloritlauge, die das Algenwachstum einschränkt, gewisse organische Substanzen tierischer Herkunft auflöst und wegen ihrer starken Wirkung, der Leichtigkeit und Billigkeit der Herstellung, ihrer Beständigkeit und einfachen Handhabung, im Vergleich zum Chlorkalk, eine Reihe wesentlicher Vorzüge aufweist, siehe **E. O. Rasser, Prometheus 27, 311.**

Die billige Herstellung von Hypochloritlauge zu Desinfektionszwecken mit einem Elektrolyten, der 100 Tl. Kochsalz und 20 Tl. Magnesiumchlorid enthält, ist in **Génie civil 1906, 117** beschrieben. Die Flüssigkeit soll zum Besprengen der Straßen und zur Abgabe an Private dienen, denen man sie in Sprengwagen zuführt.

Ein Apparat, der die Herstellung von 30 l einer 3,9 g Chlor im Liter enthaltenden Hypochloritlauge pro Stunde in einfacher Weise ermöglicht, ist von **H. Lüers** in **Zeitschr. f. Brauwes. 1919, 343** beschrieben.

Die desinfizierende Wirkung der Hypochloritlauge zur Wassersterilisierung läßt sich wesentlich steigern, wenn man chemisch reine Chloride, gewonnen aus Industriesalz, Seewasser oder verdünnter Kaliendlauge als Ausgangsmaterial verwendet und das zu behandelnde Wasser durch Schnellfiltration mit oder ohne chemische Zuschläge von den Schwebestoffen befreit. Man erzielt so bei geeigneten Wässern schon mit 0,5—1 g Chlor pro Kubikmeter Wasser in einer Stunde eine Keimverminderung, wie sie von den gebräuchlichen Reinigungsverfahren nicht bewirkt wird. Bei trüben Wässern ist jedoch die Hinzufügung von Tonerdesulfat zu der sterilisierenden Hypochloritlösung nötig, um klares und farbloses Wasser zu erhalten. **(R. Weldert** und **B. Bürger, J. f. Gasbel. 1917, 678.)**

Auch **F. Spilner** empfiehlt für den Fall, als besonders reiner Geschmack des Wassers gewünscht wird, die Verwendung des ebenso wirksamen Antiformins **[559]**, das in derselben Menge (1 mg) wie Chlorkalk zugesetzt wird.

J. Race weist darauf hin, daß es bei der Sterilisation des Wassers mit Hypochloritlösung weniger auf lange Einwirkungsdauer, als vielmehr auf gründliche Durchmischung ankommt, und daß etwas erhöhte Temperatur die Wirkung des Hypochlorits sehr begünstigt. Wichtig ist es auch, daß die Wasserbecken mit asphaltiertem Beton ausgekleidet werden und daß man zur Verteilung des Chlorkalkes Aluminiumplatten anwendet, die an Bronzewellen befestigt sind. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 204.)**

Die Sterilisierung von Wasser kann auch mittels chlorsauerstoffhaltiger Gase bewirkt werden, die man erhält, wenn man ein Hypochlorit mit einer Säure im Unterschuß oder mit der verdünnten Lösung eines hydrolysierten Salzes, am besten Eisenchlorid, versetzt. In letzterem Falle erhält man gasförmiges Unterchlorigsäureanhydrid Cl_2O, neben Sauerstoff, der von der katalysierenden Wirkung des Eisenoxydhydrates herrührt. Dieses chlorhaltige Anhydrid liefert bei Berührung mit organischen, kolloidalen, organisierten oder mineralischen Stoffen zweimal mehr Sauerstoffatome als das Chlor selbst, so daß seine desinfizierende und sterilisierende Wirkung bedeutend größer ist als jene der Chlorpräparate. Ein Überschuß des Gases läßt sich dadurch leicht entfernen,

daß man das sterilisierte Wasser durch Manganoxydul filtriert, das man erhält, wenn man Mangansuperoxyd bei hoher Temperatur mit Kohle oder reduzierenden Gasen behandelt. **(D. R. P. 269 058.)** Vgl. **D. R. P. 104 438:** Sterilisation mit Chlortetroxyd.

Rideal empfiehlt in **J. f. Gasbel. 1912, 1288** einfacher die Verwendung von Natriumhypochlorit.

Zur Sterilisation und zum Reinigen von Trinkwasser tablettiert man ein Gemenge von Natriumpersulfat und Natriumhypochlorit im Verhältnis $Na_2S_2O_8 : NaOCl = 1 : 10$ unter Zusatz von Calciumcarbonat oder bringt die beiden Reagenzien, dann natürlich ohne Kalkzusatz, in zwei von Baumwolle und wasseraufsaugende Gaze umgebene Glaskugeln, die man vor dem Gebrauch zertrümmert und sofort in das zu reinigende Wasser taucht. Es entstehen polymerisierte Oxysäuren des Chlors, die ihrerseits unter Erzeugung von Wasserstoffsuperoxyd und Ozon zerfallen und schließlich als Endprodukt Sauerstoff geben, der, wie bekannt, im Entstehungszustande stark bakterientötende Wirkung ausübt. Außerdem bilden sich Kochsalz, Natriumsulfat und Schwefelsäure, welch letztere durch die in jedem Wasser vorkommenden Carbonate unschädlich gemacht wird. Im Patent ist auch eine Vorrichtung angegeben, die es ermöglicht, das Verfahren im häuslichen Gebrauch oder im großen bei Anschluß an die Wasserleitung auszuüben. **(D. R. P. 270 239.)**

Nach **D. R. P. 325 625** setzt man dem zu reinigenden alkalisch gestellten Wasser gleichzeitig Permanganat und Ferrisalz zu, durchlüftet die Flüssigkeit, wenn sie grünliche Färbung angenommen hat und fügt ihr ein lösliches Hypochlorit bei. Es entsteht unterchlorige Säure durch die metallische Verunreinigungen unlöslich niedergeschlagen und Manganate in Permanganate übergeführt werden.

Infizierte Cisternen können nach **Arch. Hyg. 1917, 318** mittels Natriumhypochloritlauge (10 mg auf 1 l Wasser), die nach wenigen Stunden durch Natriumhyposulfit neutralisiert wird, leicht und sicher entseucht werden. **V. Ferrand** empfiehlt in diesem Sterilisationsverfahren des Trinkwassers mit Natriumhypochlorit das Hyposulfit durch Wasserstoffsuperoxyd zu ersetzen. **(Apoth.-Ztg. 31, 336.)**

Um mit Natriumhypochlorit behandeltes Wasser trinkbar zu machen, behandelt man es auf Grund der leichten Zersetzlichkeit des Hypochlorites durch schwache Säure in Gegenwart von Kohlensäure mit metallischem Eisen, das den freiwerdenden Sauerstoff aufnehmen soll, und filtriert dieses schwachsaure Wasser über Calciumoxyd-Tonerdesilicat, wobei entsprechend den Gleichungen

$$2\,NaOCl + H_2O + CO_2 = Na_2CO_3 + 2\,HCl + O_2;$$
$$O + Fe + Na_2CO_3 + 2\,HCl = FeCO_3 + 2\,NaCl + H_2O;$$
$$2\,FeCO_3 + 3\,H_2O + O = 2\,CO_2 + 2\,Fe(OH)_3 \quad \text{oder} \quad FeCO_3 + H_2CO_3 = FeH_2(CO_3)_2$$

die gebildete Salzsäure an die Natriumbase und die schwache Säure an die schwache Schwermetallbase geht, bzw. die schwache Säure in Freiheit bleibt und sich gleichzeitig Metalloxyd abscheidet. Durch einfache Regulierung des Kohlensäurestromes leitet man die Reaktion in der Weise, daß man die Eisenoxydmenge vermehrt und die Oxydulsalzmenge verringert. **(D. R. P. 289 495.)**

620. Chlorgas. — Brom und Bromsalze.

Über die Sterilisation des Wassers mit Chlorgas und die Ausführung der dem Chlorkalkverfahren zum Teil überlegenen Methode in einer besonderen Anlage, über deren Ausführung und Rentabilität siehe **W. Bach** in **J. f. Gasbel. 59, 118.** Vgl. auch hinsichtlich der Abwasserdesinfektion mit gasförmigem Chlor **L. Zamkow, Zeitschr. f. angew. Chem. 29, I, 178 u. [631].**

Das Chlorkalk- und Chlorgasverfahren zur Trinkwassersterilisation schildert ferner **W. Bach** in **Wasser und Gas 6, 451.**

Über die Chlorgassterilisation und -desinfektion von Wasser und Abwasser siehe auch **Gartzweiler, Gesundheitsing. 1921, 143.**

Über Fortschritte auf dem Gebiete der Gebrauchs- und Trinkwasserreinigung im Jahre 1913 siehe **M. Schall, Das Wasser 11, 167 u. 171.**

Die neuzeitlichen Chlorgasverfahren dürften die Chlorkalkmethoden bald völlig verdrängen, da das Gas keinen unangenehmen herbsalzigen Nachgeschmack hinterläßt. Auch dem Ozonverfahren ist die Methode wegen ihrer Billigkeit überlegen.

Nach **L. Zamkow** ist die zur Entkeimung von 100 cbm Wasser nötige Menge an flüssigem Chlor so gering (20—25 g), daß keine Spur eines Nebengeschmackes auftritt. Darin besteht der größte Vorzug des flüssigen Chlors gegenüber dem Chlorkalk; es ist auch dem Ozon insofern vorzuziehen, als Bau und Betrieb der kostspieligen Ozonisierungsanlage wegfällt und Chlorgas- und Ozonwirkung annähernd dieselben sind. **(Zeitschr. f. komp. Gase 1919/20, 85.)**

Die Chlorbehandlung des Wassers ist nur dann erfolgreich, wenn, abgesehen von vollkommener Durchmischung und genügend langem Kontakt, nur klares Wasser verwendet wird und trübe, gefärbte oder an organischen Stoffen reiche Wässer vorher filtriert werden. Dann wirkt das Chlor aber auch in Verdünnungen von 1 : 1 Mill. absolut keimtötend und bei einer Verdünnung von 1 : 4 Mill. noch wachstumverzögernd.

Flußwasser soll nach **L. C. Walker, Berl. klin. Wochenschr. 1911, 1005,** zuerst filtriert, dann mit Chlor in innige Berührung gebracht und sodann wieder vollständig vom Chlor befreit

werden. Das Verfahren soll sehr zuverlässig und billig sein. Das Wasser ist frei von schädlichen Keimen und von jedem Chlorgeruch oder -geschmack.

Bei Sterilisieren von fließendem Wasser mittels Chlorgases löst man dieses zum Zwecke einer schnelleren, wirksameren und wirtschaftlicheren Verteilung zunächst in einer kleinen Menge fließenden Wassers und vereinigt dieses, seinem Gehalt nach bestimmbare Chlorwasser mit der Hauptmenge des zu sterilisierenden Wassers. **(D. R. P. 293 228.)**

Eine Vorrichtung zur Sterilisation von Wasser mit Chlor ist in **D. R. P. 288 417** beschrieben.

Bei jeder Art der Wasserreinigung mittels Chlors ist Grundbedingung, daß in dem gereinigten Wasser keine Spur Chlor zurückbleibt. Zur Vernichtung der Chlorreste bedient man sich verschiedener Zusätze, z. B. von Wasserstoffsuperoxyd, Natriumbisulfit, Ammoniak und neuerdings Schwefeldioxyd. Letzteres Verfahren hat sich namentlich bei sehr verschmutzten Wässern bewährt. Bei Anwendung von Thiosulfat braucht man 0,87—1,58 mg des Na-Salzes für 1 mg des vorher zur Sterilisierung angewendeten Chlors. Nähere Mitteilungen finden sich von **H. Strunk** in **Pharm. Ztg. 59, 661.** Vgl. **Veröff. d. Militärsanitätswes. 1914, 28.**

Zur weiteren Reinigung des mit Chlor sterilisierten Wassers filtriert man es nach halbstündigem Stehen durch eine Schicht von gewaschenem und gekörntem Lignit, der auf einer Sandschicht mit darunterliegender Kiesschicht auf einem Siebboden liegt, und nach etwa $^1/_2$ Jahr, wenn er unwirksam geworden ist, durch 12—24stündiges Durchsaugen von käuflicher Salzsäure leicht wieder regeneriert werden kann. **(E. P. 10 705, 1915.)**

Verfahren und Vorrichtung zur Befreiung von mit Chlor sterilisiertem Wasser vom überschüssigen Chlor durch Zerstäubung im Vakuum sind in **D. R. P. 305 888** beschrieben.

Zur Entfernung des zum Keimfreimachen von Wasser und Abwasser dienenden Chlors behandelt man das Wasser zuerst mit überschüssigem Schwefeldioxydgas und leitet es dann zur Entfernung des SO_2-überschusses über Manganpermutit, dessen Mangansäureanhydrid Mn_2O_7 teilweise mit Schwefeldioxyd reagiert, so daß Schwefelsäure entsteht, die mit weiterem Übermangansäureanhydrid Manganosulfat und Wasser bildet, wobei gleichzeitig Sauerstoff frei wird, der in dem keimfrei gemachten Wasser gelöst bleibt. **(D. R. P. 320 606.)**

Nach **J. Race** sind übrigens die meisten Klagen über unangenehmen Geruch und Geschmack des mit Chlor gereinigten Wassers wegen der äußerst geringen zur Verwendung gelangenden Mengen unbegründet und auf Suggestion oder natürliche Ursachen (Vorhandensein von Algen usw., zurückzuführen. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 280.)**

Nach **D. R. P. 104 437** setzt man dem zu sterilisierenden Trinkwasser freies Brom zu, das man nach Entfernung der Keime mit Ammoniak oder einem Gemisch von schwefligsaurem und kohlensaurem Natron unschädlich macht.

Nach **Schumburg, D. med. Wochenschr. 1897, 10** genügen 0,2 ccm einer Lösung, die in 1 l Wasser 0,06 g Brom als Bromkalilösung enthält (100 ccm Wasser, 20 g Bromkalium, 20 g Brom), um in 5 Minuten 1 l Spreewasser zu sterilisieren. Zur Beseitigung des Broms genügen 0,2 ccm 9proz. Ammoniaklösung.

Zur Sterilisierung von Trinkwasser wird von **Köhler, Pharm. Ztg. 50, 246** vorgeschlagen, Bromsalztabletten zu verwenden, die man durch Eindampfen einer Lösung von Brom mit Ätznatronlösung (gibt 5 NaBr + $NaBrO_3$), Natriumbisulfat und bicarbonathaltigem Thiosulfat (als Brombindemittel) herstellt. Nach dieser Behandlung des Trinkwassers mit den Bromsalztabletten bleiben Bromnatrium, Natriumsulfat und etwas freie Kohlensäure in Lösung. Das Brom wirkt im Entstehungszustande demnach viel kräftiger als bei der Anwendung der 20proz. Brom-Bromkaliumlösung von **Schumburg.**

Um Wasser für Genußzwecke keimfrei zu machen, vermischt man 100 l z. B. Berliner Leitungswasser mit 200 g 25proz. Salzsäure (rein), setzt 600 g einer Lösung von 6 g Brom und 4,5 g Bromkali in 588 g Wasser zu, rührt 15 Minuten und fügt schließlich noch ein trockenes Gemisch von 9,5 g Natriumsulfit, 80,5 g trockener Soda oder statt der letzteren 120 g Natriumbicarbonat bei. **(D. R. P. 272 271.)** Nach dem Zusatzpatent entfernt man das zum Sterilisieren von Gebrauchs- und Genußwasser (siehe auch **D. R. P. 271 134** im Kapitel Limonaden des IV. Bandes) zugesetzte Brom nicht mit Natrium-, sondern mit Calciumsulfit (neutral oder sauer), wodurch das auch sonst im Wasser enthaltene Calciumsulfat entsteht. Im Gegensatz zu dem Verfahren von **Schumburg** können sich, verhindert durch den Salzsäurezusatz, nicht einzelne Bakterien mit einem sie der weiteren Einwirkung des Broms entziehenden Überzug von unlöslichem Bromeiweiß umhüllen, ferner wirkt im vorliegenden Verfahren freies Brom auf die Keime ein, während sich nach dem genannten Verfahren das Brom mit dem Kalk des Wassers sofort zu Bromcalcium und unterbromigsaurem Kalk umsetzt. Auf das in vorliegendem Verfahren gebildete Chlorcalcium vermag die Bromlösung nicht einzuwirken und behält ihre volle Wirksamkeit. **(D. R. P. 273 959.)**

621. Wassersterilisierung durch Elektrizität und Ozon.

Bei der elektrolytischen Reinigung von Wasser, bei der Ozon und Wasserstoffsuperoxyd erzeugt werden, entfernt man diese beiden Stoffe dadurch, daß man das Wasser nachträglich mittels Aluminiumelektroden noch einmal elektrolysiert, wobei der freiwerdende Sauerstoff an

das Aluminium geht und so als Oxyd gebunden wird, das man dann durch Filtration entfernt. **(D. R. P. 76 858.)** Eine fahrbare Einrichtung zur Ausführung des Verfahrens ist im Zus.-Pat. **D. R. P. 79 572** beschrieben.

Zur Reinigung von Wässern beliebiger Art elektrolysiert man sie bei Gegenwart von unlöslichem, pulverförmigem Calciummanganat, das im elektrischen Strom oxydierend wirkt und nachträglich leicht entfernt werden kann. **(D. R. P. 124 986.)**

Zur Reinigung und Entkeimung des Wassers elektrolysiert man es bei Gegenwart von überschüssigem Permanganat, wodurch Übermangansäure als wirksame Substanz und Alkali frei wird; man filtriert von dem ausgeschiedenen unlöslichen Manganoxyd. **(D. R. P. 166 625.)**

Ein elektrolytisches Trinkwasserreinigungsverfahren unter Benutzung von Eisenelektroden ist in **D. R. P. 158 885** beschrieben.

Zum Reinigen von Wasser oder anderen Flüssigkeiten elektrolysiert man mit Aluminium- oder aluminiumreichen Elektroden bei so geringer Spannungsdifferenz, daß keine Elektrolyse stattfindet und daher auch keine Zersetzung der Flüssigkeit und keine Auflösung der Elektrodenplatten eintritt. Es zeigt sich, daß auch bei ruhendem System die im elektrischen Felde befindlichen Substanzen sich anhäufen, zusammenballen, je nach ihrem spezifischen Gewicht schwimmen oder zu Boden sinken und dann durch Abklärung oder Filtrierung um so eher entfernt werden können, als die getrennten Einzelteilchen sich auch dann nicht mehr aneinanderhängen können, wenn man die Flüssigkeit mit dem Niederschlag durchrührt. **(D. R. P. 278 869.)**

Verfahren und Vorrichtung zur Sterilisierung, Enteisenung und Entmanganung von Wasser auf elektrolytischem Wege sind in **D. R. P. 301 585** beschrieben. Nach einer Ausführungsform des Verfahrens läßt man nicht die Gesamtmenge des Wassers, sondern nur eine geringe Menge davon unter Zusatz der erforderlichen Menge von als Leiter erster Ordnung und zur Sauerstoffaufnahme dienenden Stoffen durch den Anodenraum strömen. **(D. R. P. 302 226.)** Nach einer Abänderung des Sterilisierungs-, Enteisenungs- und Entmanganungsverfahrens setzt man die erforderlichen Leiter erster Ordnung dem Wasser nicht ständig zu, sondern lagert sie, gegen das Wegschwemmen durch das strömende Wasser geschützt, in den Anodenraum ein. **(D. R. P. 302 227.)**

Über das Ozon, seine Herstellung und Verwendung als Bleichmittel, ferner zum Entfärben des Elfenbeins und der Straußfedern, neuerdings vor allem zur Sterilisation des Wassers, siehe **A. Ladenburg, Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1057.** Siehe auch **Bd. IV, [101].**

Die Ozonbehandlung des Flußwassers hat wie Versuche von **K. Kisskalt** mit dem Pregelwasser bei Königsberg ergaben, nur dann günstigen Erfolg, wenn das Wasser mit Alaun vorbehandelt wird, während in einem anderen Falle nur durch Sandfilter filtriertes Wasser häufig weniger Keime enthielt als das ozonisierte. **(G. Erlwein, Das Wasser 11, 266.)**

Die Wassersterilisierung durch ozonisierte Luft nach dem System **Abraham** und **Marnier** beschreibt **F. Krull in Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 57.**

Nach einem Verfahren zur Ozonisierung von Wasser unter Anwendung von Pumpen durch die das Ozon-Luftgemisch der Sterilisationsvorrichtung zugeleitet wird, führt man gleichzeitig geringe Wassermengen zu, die ausreichend sind, um die bisher nicht vermeidbar gewesene Oxydation der inneren Pumpenmetallteile durch die Ozonluft zu verhindern und zugleich die Anwendung besonderer Schmiermittel zu vermeiden. **(D. R. P. 241 868.)**

Zur Wassersterilisierung mittels Ozons bedient man sich nach einem Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 888** eines einfachen in den Hals der das Wasser enthaltenden Flasche passenden Apparates, der aus einem aus nichtleitendem Material erzeugten Rohre besteht, in dem die mittels einer Gummidruckbirne eingeblasene Luft durch die Entladungen eines Induktoriums ozonisiert wird. Beim Umschütteln der Flüssigkeit ist das Wasser in wenigen Sekunden sterilisiert.

Weitere Vorrichtungen zum Sterilisieren von Wasser oder anderen Flüssigkeiten mit Ozon sind z. B. in **D. R. P. 168 498, 170 459, 158 270, 158 608, 238 442, 238 443, 248 676, 295 240** u. v. a. beschrieben.

G. Erlwein gibt der Ozonsterilisierung des Wassers gegenüber der Bestrahlung den Vorzug, weil die Methode in bereits erprobter Apparatur weniger Strom verbraucht, ferner wegen des stets vorhandenen Überschusses an wirksamer Substanz auch auf gelblich gefärbtes oder opalisierendes Wasser anwendbar ist und weil sich schließlich jeder Überschuß von Ozon leicht nachweisen läßt. **(J. f. Gasbel. 1911, 955.)**

622. Ultralicht-Wasser-(Flüssigkeits-)sterilisation.

Die sterilisierende Wirkung des ultravioletten Lichtes beruht der Hauptsache nach auf der Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd, und man kann darum auch Wasser entkeimen, wenn man es durch Bimsstein, Asbest oder auch durch eine Metallbürste horizontal hindurchfließen läßt. Es scheint, daß bei jedem Filtrierprozeß Oxydation stattfindet, denn **K. Charitschkoff** fand mit Hilfe von Filtrierpapier, das mit naphthensauren Kobalt imprägniert war, daß alle porösen Körper bei Anwesenheit von Wasser, Wasserstoffsuperoxyd bilden und kam auf Grund dieser und der Beobachtung von **T. Schejschwili**, daß nämlich der Titer einer Permanganatlösung sich nach der Filtration durch Asbestwolle ändert, zur Aufstellung jener Theorie. **(Chem.-Ztg. 38, 222.)**

Die Methode der Wassersterilisation mittels ultravioletter Strahlen versagt bei Gegenwart starker Trübungen, so daß sie auf Bier, Wein oder andere viele Schwebestoffe und Kolloide enthaltende Flüssigkeiten nicht anwendbar ist. Das Ultralicht tötet, ohne das Wasser chemisch zu verändern, besonders wenn man die Quarzlampe direkt in das Medium eintaucht, die Bakterien augenblicklich, vernichtet Toxine jedoch nur bei sehr starker Verdünnung und auch nur dann, wenn sie nicht durch eine kolloidale Schicht von der Lampe getrennt sind. **(J. Courmont, J. f. Gasbel. 1911, 675.)**

Die Ausführung der Ultralicht-Sterilisationsverfahren beruht in erster Linie auf der Anordnung der Lichtquelle und anderen Einzelheiten der Apparatkonstruktion. Es seien nur erwähnt:

Vorrichtung zum Sterilisieren strahlendurchlässiger Flüssigkeiten mittels ultravioletter Strahlen. **(D. R. P. 253 215.)**

Die Sterilisierung großer Wassermengen durch ultraviolette Strahlen mittels eines vom Verfasser, zusammen mit **V. Henri** und **A. Helbronner,** konstruierten Apparates. **(M. v. Recklinghausen in Génie civil 58, 10.)**

Vorrichtungen zum Sterilisieren von Wasser mittels ultravioletter Strahlen. **(D. R. P. 251 320** und **250 841.)** Vgl. **E. Schneckenberg, J. f. Gasbel. 55, 432.**

Verfahren zur Behandlung von Wasser mit ultravioletten Strahlen. **(D. R. P. 254 882** und **258 685.)**

Vorrichtung zur Sterilisation von Flüssigkeiten mittels ultravioletter Strahlen. **(D. R. P. 278 368.)** Vgl. **D. R. P. 271 144.**

Verfahren zur Sterilisation von Wasser oder anderen Flüssigkeiten mittels in einer Quarzlampe mit gekühlten Elektrodengefäßen erzeugter, ultravioletter Strahlen. **(D. R. P. 271 936.)**

Vorrichtung zum Sterilisieren von Wasser und anderen Flüssigkeiten mittels ultravioletter Strahlen einer oberhalb der Flüssigkeit befindlichen Strahlenquelle. **(D. R. P. 247 303.)**

Vorrichtung, um größere schnellfließende Mengen von Wasser, Milch oder anderen Flüssigkeiten der Wirkung ultravioletter Strahlen auszusetzen. **(D. R. P. 298 757).**

Die Konstruktion einer U-förmigen Quecksilberdampflampe, deren leuchtende Rohrschenkel von Luft umgeben sind, um die Wirkung der Strahlen infolge Temperaturerhöhung zu steigern, ist in **D. R. P. 322 884** beschrieben.

Ein Quarzlampenapparat zur Ultraviolettbestrahlung von Flüssigkeiten und Gasen ist in **Chem. Apparatur 3, 45** beschrieben.

Eine Anzahl Quecksilberlampenkonstruktionen ist in **D. R. P. 258 685, 258 786, 259 414, 268 335, 268 313** beschrieben. Siehe auch die Abhandlung von **L. Schwarz** und **Aumann** in **J. f. Gasbel. 56, 520. (W. Gaertner, Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 541.)**

Das **Puech**sche Verfahren der Reinigung von Oberflächenwasser durch Grob- und Vorfiltration, Lüftung und Durchlichtung in Kaskaden und Überläufen und schließliche Feinfiltration beschreibt **E. J. Köhler** in **J. f. Gasbel. 1907, 282.**

Über Wassersterilisation durch ultraviolette Strahlen siehe auch **A. Fischer,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 552.** Vgl. **Th. Nagler, Pharm. Zentrh. 1910, 354.**

Abwasser.

623. Literatur und zusammenfassende Arbeiten.

Strell, M., Die Abwasserfrage in ihrer geschichtlichen Entwicklung von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart. Leipzig 1914. — König, J., Die Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen nebst Mitteln zur Reinigung der Schmutzwässer. Berlin 1887. — König, J., Neue Erfahrungen über die Behandlung und Beseitigung der gewerblichen Anwässer. Berlin 1911. — Benedict, H., Die Abwässer der Fabriken. Stuttgart 1897. — Kröhnke, O., Über durchlaufend betriebene Oxydationsverfahren bei der Abwässerreinigung. Leipzig 1903. — Hache, Die Abwasserreinigung. Kattowitz 1906. — Reich, A., Reinigung und Beseitigung städtischer und gewerblicher Abwässer. Hannover 1907. — Tillmanns, J., Wasserreinigung und Abwässerbeseitigung. Halle 1913. — Urbahn, K., Ermittlung der billigsten Betriebskraft für Fabriken, unter besonderer Berücksichtigung der Abwässerverwertung. Berlin 1912. — Thumm, K., Abwasserreinigungsanlagen, ihre Leistungen und ihre Kontrolle vom chemisch-praktischen Standpunkt. Berlin 1914. — Haselhoff, E., Wasser und Abwässer, ihre Zusammensetzung, Beurteilung und Untersuchung. Berlin 1919. — Nasch, K., Die Berliner Rieselfelder. Berlin 1916.

Zahlreiche Arbeiten über die Abwässer, ihre Verwertung und Unschädlichmachung finden sich in den **Veröffentlichungen aus dem Gesundheitsamt** aus den 90er Jahren des vorigen Jahrhunderts.

Siehe auch die Angaben und Tabellen über die Abwasserreinigung Berlins und anderer großen Städte und den Betrieb der Rieselfelder in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, 122,** ferner die ausführliche Abhandlung über Abwässer von **Gebek** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 91.**

Die Ergebnisse der Rieselfelder Berlins als Beispiel dieser Art der Abwasserbeseitigung sind z. B. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 208** zusammengestellt.

Hindernisse der Abwässerreinigung und der Beseitigung der Flüssigkeitsmassen durch ein fraktioniertes Filtrationsverfahren zum Zwecke, um den Schlamm auf relativ engen Raum zu konzentrieren, erörtert **M. A. Puoch** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1384.**

Über die Reinigung städtischer und gewerblicher Abwässer siehe die ausführliche Abhandlung von **Th. Hofer** in **Zeitschr. d. Ver. d. Gas- u. Wasserfachm. Österr. 1910, Heft 20—23.**

Über die Abwasserbeseitigung in der chemischen Industrie schreibt auch **H. Bach** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1921, 561.**

Einen Beitrag zur Abwasserreinigungsfrage im Kleinbetrieb liefert **Endres** in **Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gew.-Fleißes in Preußen 1917, 75.**

Über die Verwertung der Abwässer siehe auch die Arbeit von **E. Stadelmann** in **Gesundheitsing. 1917, 396.**

Die Abwässerfrage während des Krieges bespricht **G. Bonne** in **Das Wasser 11, 423** u. **444.**

Über das Abwasserreinigungsverfahren nach dem Oms-System, einem patentierten Klärverfahren, siehe **G. Baertz, Gesundheitsing. 39, 197.**

Über moderne Abwasser-, Klär- und Reinigungsanlagen siehe **Reich, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 99, 341.**

Über die Zerstörung von Zement- und Betonröhren, ferner von Mauerwerk für Abwasserkanäle usw. und über zweckmäßige Schutzmaßnahmen siehe **A. Splittgerber, Zeitschr. f. Wasservers. 7, 46, 51 u. 63.**

624. Allgemeines über Abwässer, Einteilung.

Abwässer enthalten durchschnittlich in 1000 Tl. Wasser nur 1 Tl. mineralische Bestandteile und 1 Tl. organische Stoffe, die das Keimleben einschließen und allein die Ursache der Notwendigkeit sind, sie reinigen zu müssen.

Bei schnellströmenden Flüssen, wie z. B. bei der Isar, reicht der Einfluß der städtischen Kanalwässer nicht weiter als 12 km unterhalb der Stadt, von da an sind sämtliche schädlichen Keime durch Selbstreinigung abgetötet. Aus diesem Grunde und zur Verbilligung der Abwässerbeseitigung regt daher **W. Ernst** an, die Abwässer überall dort, wo sich Flüsse oder Seen in der Nähe befinden, mit deren Wasser derart zu verdünnen, daß sie als völlig unschädlich in jene Flußläufe entlassen werden können. **(Färberztg. 23, 164.)**

Die neuesten Bestrebungen richten sich überhaupt fast ausschließlich darauf, die Abwässer ohne Gefahr für die öffentliche Gesundheit auf möglichst billige Art zu beseitigen, ohne ihre Bestandteile zu verwerten. Die Behandlung der großen Flüssigkeitsmengen ist so kostspielig, daß an eine Rentabilität der Anlagen nicht zu denken ist, um so weniger als der Düngungswert von Kanalisationsabwässern stark überschätzt wird und die Extraktionskosten den Wert der tatsächlich vorhandenen Düngestoffe wesentlich übersteigen. Es haben sich weder die Verfahren, welche die Abwässer direkt dem Ackerbauland zuführen, noch jene, die die verwertbaren Stoffe durch Sieben und Absitzen gewinnen, und am wenigsten die Methoden rentiert, die mit teueren Chemikalien arbeiten. Dazu kommt, daß eine generelle Behandlung der Abwässer unmöglich ist, da ihre Natur und Menge, die Bodenverhältnisse, die örtliche Lage der Fabrik, die Wassermengen und die Strömung des Flusses usw. die entscheidende Rolle spielen. Angaben, die sich z. B. auf die Abwasserbeseitigung einer Gerbereifabrik beziehen, können für eine andere wertlos sein oder nur mit starken Modifikationen zur Anwendung gelangen.

Sehr wesentlich ist bei Abwässern die Frage nach ihrer organischen oder anorganischen Herkunft, da z. B. Kaliendlaugen die mikroskopische Flora und Fauna der Gewässer kaum beeinflussen, während Zuckerfabrikwässer kurz hinter ihrer Einmündung in den sie aufnehmenden Fluß ihre vernichtende Tätigkeit tierischen Organismen gegenüber entfalten. **(E. Hirsch, Zeitschr. f. Fischerei 14, Heft 3.)** Vgl. **H. Helfer, Wasser u. Gas 1922, 665.**

J. König unterscheidet unter den gewerblichen Abwässern vier Gruppen, die sich in ihren Eigenschaften, was Reinigungsfähigkeit betrifft, verschieden verhalten, nämlich: Abwässer mit hohem Gehalt an organischen stickstoffhaltigen, ferner an organischen nichtstickstoffhaltigen Stoffen, weiter Abwässer, die organische, und zwar direkt giftige und schädliche Beimengungen organischer Natur enthalten, und schließlich Abläufe, in denen vorwiegend nur unorganische Stoffe, also Salze, Basen und Säuren vorhanden sind, die bis auf die Salze der Schwermetalle sich nicht beseitigen lassen und daher auch in die Flußläufe übergehen. In dem Falle als giftige organische Stoffe, vor allem Mikroorganismen, pathogener Art vorhanden sind, muß die Desinfektion des betreffenden Abwassers eingeleitet werden. Die Behandlung der Abwässer mit Chlorkalk oder Kupfersalzen und ähnlichen Stoffen kommt jedoch nur in Zeiten von Epidemien in Betracht oder dann, wenn das Wasser Genußzwecken dienen soll. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 2181.)**

Nach **L. Pearse** kann man die Abwässer am einfachsten in zwei Klassen einteilen, und zwar in solche, die unlösliche oder lösliche, organische oder anorganische Stoffe, und solche, die schwimmende Bestandteile, wie Fette, Öle u. dgl., enthalten. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 499.)**

625. Allgemeines über Abwasserbehandlung. Rieselfelder, Fischteiche.

Seit im Jahre 1901 die Versuchs- und Prüfungsanstalt für Abwasserversorgung und Abwässerbeseitigung (Landesanstalt für Wasserhygiene) entstand, wurden alle mit den Abwässern in Zusammenhang stehenden Fragen so eingehend geprüft, daß für jedes einzelne

Verhältnis ein zum Ziele führendes Verfahren angegeben werden kann und die Einrichtung einer Versuchskläranlage heute nicht mehr erforderlich ist. Für Ableitung und Reinigung von Abwässern lassen sich einheitliche Grundsätze nicht aufstellen, und es muß je nach der Menge und Konzentration der Abwässer, der Wasserführung und Beschaffenheit des Vorfluters und der Verwendung seines Wassers in weiterem Verlauf von Fall zu Fall entschieden werden, welche Methode auf Grund der örtlichen Verhältnisse anzuwenden wäre.

Man kann drei große Gruppen von Verfahren zur Abwasserreinigung unterscheiden, und zwar: Abfisch- (Absieb-)anlagen, Absitzanlagen und Anlagen für biologische Behandlung. Zur völligen Reinigung der Abwässer nicht nur vom Schlamm, sondern auch von den gelösten organischen Stoffen und zur teilweisen Entfernung der Bakterien arbeitet man entweder mit dem natürlichen Oxydationsverfahren der Landberieselung (Bodenfiltration) oder mit den eigentlichen biologischen, den künstlichen Oxydationsverfahren.

In einem Sonderabdruck aus dem **Ber. d. 29. Hauptvers. d. Preuß. Med.-Beamt.-Ver., Berlin, 25. April 1913,** erläutert **Abel** ausführlich diese einzelnen Anlagen, betont die Schwierigkeiten der Entfernung des stark wasserhaltigen und sehr fäulnisfähigen Schlammes, verweist auf das Kohlenbreiverfahren und betont die biologische Behandlung auf natürlichem oder künstlich hergestelltem Boden, unter besonderen Hinweis auf die zur Abwässerreinigung heute noch wenig benützten Fischteiche. Die vielfach geforderte völlige Abwasserdesinfektion ist undurchführbar und müßte durch vorbeugende Maßnahmen, etwa durch Desinfektion am Krankenbette selbst, erreicht werden. Zur lokalen Abwasserdesinfektion eignen sich in erster Linie das Chlor und sein billigster Abkömmling, der Chlorkalk.

Zu den biologischen Abwässerreinigungsverfahren gehören: Die Selbstreinigung der Flüsse, die Landberieselung und die Behandlung in sog. Oxydationskörpern; ferner wird hinzugezählt die intermittierende Bodenfiltration, die jedoch weniger für gewerbliche als vor allem für stark verdünnte häusliche Abwässer Anwendung findet. Das Prinzip der biologischen Reinigungsverfahren ist die Spaltung der organischen Stoffe durch niedere Organismen, ihr Nebenzweck die Schaffung von Verbindungen, die als Düngemittel dienen können. Außer diesen Verfahren, bei denen die vorherige Entfernung der schwebenden Stoffe, die den biologischen Vorgang stören könnten, erste Bedingung ist, kommen weiter die mechanische und die chemisch-mechanische Reinigung in Betracht. Die erstere wird ausgeführt, um die genannten Schwebestoffe aus den Abwässern zu entfernen, wobei man sich häufig auch chemischer Fällungsmittel bedient, und so durch Behandlung der Abwässer mit Eisenvitriol und Kalk oder Eisenalaun und Aluminiumsalzen oder auch mit Alkali, Torf, Braunkohlenbrei usw. den Schlamm erzeugt, der dann weiter als Düngemittel Verwendung findet. Zugleich erhält man eine Flüssigkeit, die entweder direkt oder nachdem sie einem biologischen Reinigungsverfahren unterzogen wurde, in die Flußläufe abgelassen werden kann. Vom chemischen Standpunkt interessiert vor allem die Wiedergewinnung von verwertbaren Stoffen, z. B. der Fasern aus den Abwässern der Papier- und Textilindustrie, des Fettes aus jenen der Wollwäschereien, die Abscheidung von Ferrosulfat aus den Abwässern der Drahtziehereien, die Gewinnung von Kupfer, Zink, Nickel und anderen Schwermetallen aus den Abläufen der Hütten oder Metallbearbeitungsfabriken, und schließlich im weiteren Sinne auch die Ammoniakgewinnung aus Gasfabriken und Kokereien und die Aufarbeitung der Sulfitablauge **(Bd. II [101]).** (Vgl. **J. König, Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 2179.)** Vom Standpunkt dieser chemischen Seite der Abwasserbehandlung ist auch der vorliegende Abschnitt behandelt.

Über Abwässerreinigung und ihre Verwendung für die Landwirtschaft, besonders die Verarbeitung auf Rieselfeldern, siehe **A. Münz** und **E. Laine,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 739. (Bd. IV [213]).** Siehe ferner die Zahlenangaben über die Reinigung städtischer Abwässer durch Landberieselung und nach dem biologischen Verfahren von **J. König, Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 2009.**

Nach **J. König** und **H. Lacour** nimmt die Reinigung städtischer Abwässer auf Rieselfeldern unter allen Anlagen unbedingt die erste Stelle ein, da auf diese Weise auch geringwertiger Boden landwirtschaftlich genügend ausgenützt wird und eine weitgehende Reinigung der städtischen Abwässer erzielt wird. Die anderen biologischen Verfahren, ohne Ausnutzung der Abwasserdungstoffe, sollten nur dann aufgenommen werden, wenn ungünstige Bodenverhältnisse die Anlage von Rieselfeldern nicht gestatten. **(Landw. Jahrb. 47, 477.)**

Zur Ausführung des aussichtsreichen Abwasser-Fischteichreinigungsverfahrens von **Hofer** führt man das frische, noch nicht zersetzte, von 50% der ungelösten Stoffe befreite Abwasser, das zum Teil mit 2—3 Tl. reinem Wasser vermischt ist, über eine größere Uferstrecke verteilt in eigens angelegte Teiche, deren Größe für je 2000—3000 Einwohner 1 ha, deren Tiefe in der Mitte 50—70, am Rande etwa 30 cm betragen soll, und deren Anlage glatten Ablauf des Wassers und Trockenlegen der Teiche gestattet. Zur Beseitigung der Schwimmpflanzen werden Enten, des weiteren im Teichwasser selbst Mollusken, Schlammwürmer und Crustaceen in großen Massen eingesetzt. Das auf der natürlichen Selbstreinigungskraft des Wassers beruhende, z. B. in Straßburg schon eingeführte Verfahren rentiert gut, da es eine Umsetzung organischer lästiger Abfälle in wertvolles Fischfleisch gestattet. **(W. P. Dunbar, Gesundheitsing. 39, 69.)**

Eine nähere Beschreibung der biologischen Abwasserreinigung nach **Hofer** (Fischteichmethode) bringt **E. O. Rasser** in **Das Wasser 15, 247.** Vgl. **H. Eichmüller. Techn. Gemeindebl. 1921, 95** und **106.**

626. Gärung, Filter, Oxydationskörper.

Ein Abwasserreinigungsverfahren, bewirkt durch milchsaure, dann nach dem Alkalischstellen mit Ätzkalk durch faulige Gärung, ist in **D. R. P. 142 460** beschrieben.

Zur Behandlung von Abwässern setzt man ihnen während des Durchgangs durch den Reinigungsbehälter größere Mengen Hefe zu und schöpft fortlaufend die durch die starke Kohlensäureentwicklung an die Wasseroberfläche gerissenen festen Bestandteile mechanisch ab. **(D. R. P. 321 809.)**

Über die Abwasserreinigung durch Ozon und die folgende Entfernung der Sinkstoffe durch Zusatz von Aluminiumsulfat oder anderer koagulierender Substanzen siehe **W. Herdenberg, Elektrochem. Ztg. 1909, 223.**

In **D. R. P. 36 714** wird empfohlen, die Spüljauche durch Siebe von verschiedener Maschenweite laufen zu lassen und so nicht nur die Kalkseifen und dadurch Fette, sondern auch Faserstoffe zu gewinnen, die sich auf grobe Pappe verarbeiten lassen. Die derart von Fett und Cellulose befreiten Abwässer werden dann zur Gewinnung des Ammoniaks nach Zusatz von Ätzkalk bei gewöhnlicher Temperatur in dünner Schicht durch ein Vakuum geleitet, aus dem das entweichende Ammoniak in Säure aufgefangen wird.

Ein vorwiegend mechanisches Verfahren der Abwasserklärung ist der **Chemproce**prozeß, der in seinen Einzelheiten von **J. M. Neil in Metallurg. Chem. Eng. 11, 76** beschrieben ist. Die Kosten der Reinigung von 1 Mill. l Abwasser sollen nur 6—8 Mark (alte Währung) betragen haben.

Zur biologischen Wasserreinigung durchsetzt man das Filtermaterial mit mineralischen Sauerstoffträgern von Art der Manganoxyde, die Sauerstoff leicht abgeben und in Berührung mit Luft, und zwar während der täglichen Durchlüftungszeit von 18 Stunden, wieder aufnehmen. **(D. R. P. 117 695.)**

Zur Herstellung von Füllkörpern für Abwässerreinigungs-Filterbecken versieht man nicht filtrierendes Kernmaterial (Glasstücke, Quarzklein) unter Verwendung von Bindemitteln, jedoch mit Vermeidung von chemischen Umsetzungen mit einem Überzug aus wirksamem Stoff in der Weise, daß man die Stücke mit Teer oder Zementlösung überzieht und auf diese Klebschicht Schlackenmehl, Carboferrit u. dgl. aufbringt. **(D. R. P. 163 505.)**

Ein Oxydationskörper für biologische Abwasserreinigung besteht aus einem gelochten, mehr oder weniger gefüllten Hohlkörper, dessen wirksamer Inhalt aus evtl. mit Bindemitteln zusammengehaltenen vulkanischen Gesteinen besteht. **(D. R. P. Anm. 26 607, Kl. 85 c.)**

Über die Schieferkörperbehandlung für Abwasserfiltration siehe **W. J. Dibdin**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 604.**

Die Konstruktion eines biologischen Filterkörpers, in dem die Keime durch Oxydation aus mechanisch vorgereinigtem städtischem und gewerblichem Abwasser entfernt werden, ist in **D. R. P. 302 642** beschrieben.

Ein Verfahren zur Reinigung nicht vorgeklärter Abwässer im Gemenge mit feinkörnigem Sand mittels eines durchgeblasenen Luftstromes ist in **D. R. P. 171 480** beschrieben.

627. Kalk, Schlacke, Asche.

Zur Unterstützung der Kalkwirkung beim Reinigen von Abwässern filtriert man diese, nachdem sie mit Kalk bis zur deutlichen Alkalität versetzt wurden, und bringt das Filtrat durch mechanisches Rühren oder durch Leitung über ein Gradirwerk mit möglichst viel Luft in Berührung, worauf man absetzen läßt und die nunmehr klaren Wässer in die Flußläufe ablassen kann. **(D. R. P. 58 552.)**

Zur Vermeidung von Kalkverlusten empfiehlt es sich, nach **B. Kohlmann** den Abwässern den Kalk nicht in fester Form, sondern als Kalkwasser zuzusetzen, wodurch die Menge der gefällten unorganischen und organischen Stoffe wesentlich vergrößert wird. **(Zeitschr. f. Elektrochem. 1899, 224.)**

Es wurde auch vorgeschlagen, Magnesiumchloridlaugen (Kaliendlaugen) als Klärungs- und Sterilisationsmittel zu verwenden bzw. der Kalkmilch zuzusetzen. Von **B. Proskauer** ausgeführte Untersuchungen ergaben jedoch einwandfrei, daß ein Zusatz von Magnesiumverbindungen zum Kalk die bakterientötende Wirkungen des letzteren stark herabmindert und daß der weitere Zusatz von Phosphat noch ungünstiger wirkt. Aus der Arbeit beigegebenen Tabellen geht hervor, wie der Kalkzusatz allein die Keimzahl der Jauche von 20 Mill. sofort auf 9 Mill., weiter in 10 Minuten auf 0,7 Mill., in $1^1/_2$ Stunden auf 60 000 und in 24 Stunden auf 1000 herabmindert (pro ccm), während das Kalk-Magnesiumsalz-Phosphatgemenge nur eine Verminderung auf 9 bzw. 1 Mill. bzw. 500 000 bzw. 120 000 hervorbringt. Magnesiumsalze allein zeigen selbst bei Verwendung von 5% Zusatz keinerlei Wirkung auf den Keimgehalt. **(Zeitschr. f. Hygiene 10, 52.)**

Nach Untersuchungen von **Pfuhl** ist ein Zusatz von mindestens 0,1% Kalkhydrat nötig, um frisches Kanalwasser innerhalb 1—$1^1/_2$ Stunden von Choleravibrionen zu befreien, und auch dann gelingt die Sterilisation des Abwassers nur, wenn während der ganzen Zeit gerührt wird. **(Zeitschr. f. Hygiene 12 509.)**

Zur Abwasserreinigung soll man eine Lösung von Schlacken in Salzsäure verwenden können, was einer Behandlung mit Eisensalzen und phosphorsäurehaltigem Material gleichkommt.

Nach Angaben von **Wolff, Z. Ver. d. Ing. 1887, 100** ist dieses Verfahren, besonders wenn man Thomasschlacke verarbeitet, zur Bereitung von Düngemitteln sehr empfehlenswert. **(E. P. 13 750/1885.)**

Zur Gewinnung eines Abwasserfällungsmittels kann man die Thomasschlacke auch nach einem in **D. R. P. 39 177** beschriebenen wenig aussichtsreichen Verfahren vorbehandeln.

Durch Fällung von Abwässern mittels basischer Alkalischmelzen, die man durch Zusammenschmelzen von Alkalien mit Schlacken, Phosphoriten, Zeolithen oder Manganerzen erhält, kann man Düngemittel herstellen, deren Wirksamkeit durch Zusatz von Ätzkalk oder mit Ätzkalk behandelter Cellulose oder von löslichen Tonerde- und Magnesiasalzen erhöht wird. Um die Alkalität der behandelten Wässer zu beseitigen, kann man sie noch mit Kohlensäure oder Schwefeldioxyd nachbehandeln. **(D. R. P. 56 782.)**

Zur Vorklärung der Abwässer eignet sich die bei möglichst niedriger Temperatur calcinierte Asche des mit etwas Kalkmilch versetzten Abwasserschlammes. Die nunmehr vorgereinigten Abwässer werden dann mit überschüssiger Kalkmilch von den Eiweißstoffen und von der Phosphorsäure (je 2%) befreit und können abgelassen werden, während jene Fällung durch Glühen auf Ammoniak und phosphorsäurehaltigen Ätzkalk verarbeitet wird. Letzterer kann durch wiederholte Benützung mit Phosphorsäure so stark angereichert werden, daß er ein wertvolles Düngemittel darstellt. **(D. R. P. 79 486.)**

Ein Verfahren zur Klärung von Abwässern unter Verwendung der aus dem verbrannten Abwasserschlamm durch Säuren wieder gewonnenen Fällungsmittel ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Alkalisierung des Abwassers die aus der Schlammasche vor ihrer Behandlung mit Säure durch Auslaugung gewonnene Pottasche verwendet wird, die allein oder mit anderer Pottasche dem Abwasser vor Einführung neuer oder der aus dem Abwasserschlamm gewonnenen Füllmittel zugesetzt wird. **(D. R. P. 277 702.)**

628. Kolloidton.

Zur Behand ung von Abwässern jeder Art empfiehlt **Rohland** sein Kolloidtonreinigungsverfahren, das sich ebenso günstig und rentabel gestalten soll, wie die biologischen Reinigungsmethoden. Die zur Ausübung des Kolloidtonreinigungsverfahrens tauglichen Tone sind Silicate, die in Berührung mit Wasser leicht zerfallen und dann ebenso wie auch gewisse Talke (Speckstein, Steatit, Serpentin, Sepiolith oder Meerschaum) kolloide Stoffe abspalten, denen die Fähigkeit eigen ist, die Schwebestoffe und kolloidale Masse der Abwässer auf sich niederzuschlagen und zu fixieren. Diese Spaltung der Tone und Magnesiasilicate ist schon bei gewöhnlicher Temperatur, deutlicher noch bei 50° erkennbar an ihrer schwachen Rotfärbung, wenn man sie mit alkoholischer Phenolphthaleinlösung mischt. Die Kolloidtone sind also keineswegs fette Tone, denen jene Eigenschaft nicht zukommt, sondern verwitterte Produkte, die für keramische Zwecke nicht mehr nutzbar gemacht werden können. **(Seifens.-Ztg. 41, 1210.)**

Die Ablehnung dieser Methode erfolgte fast einheitlich von Fachmännern, die für die einzelnen Abwasserarten kompetent sind. **(Zeitschr. f. öff. Chem. 1, 1.)** Siehe dagegen **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, II, 603**; ferner **Gesundheitsing. 33, 780 u. 932**; ferner **Polz in Färberztg. 18, 395**; für Papierabwässer **Chem.-Ztg. 37, 754.** Vgl. **Seifens.-Ztg. 41, 1210.**

Weitere Arbeiten von **P. Rohland** über die Adsorptionsfähigkeit der Kaoline und ihre Verwendbarkeit zur Klärung und Reinigung von Abwässern verschiedener Art aus Fabriken finden sich ferner in **Kolloidztg. 14, 195; Seifens.-Ztg. 41, 310** und **Papierfabr. 13, 361.** Siehe auch **Zeitschr. f. öff. Chem. 20, 263 u. 415; 21, 225 u. 266;** speziell Färbereiabwässer **Chem.-Ztg. 37, 754.** Vgl. dagegen **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, II, 253 u. 512.**

In einer Erwiderung auf die ungünstige Kritik des Kolloidtonreinigungsverfahrens von **Guth (Zeitschr. f. angew. Chem. 27, II, 512)** bringt **P. Rohland, ebd. 28, II, 68** eine Anzahl Gutachten von Privatpersonen und Kommunen, die sich sehr günstig aussprechen, und verweist nochmals auf die Billigkeit seines, ohne Chemikalien arbeitenden Verfahrens und auf seine Rentabilität insofern, als der mit Abfallstoffen durchsetzte Kolloidton Ausgangsmaterial für keramische oder landwirtschaftliche Zwecke werden kann.

Zur Reinigung von Abwässern verwendet man ein Gemenge von wenig hochplastischem Rohton mit bereits in Verwitterung befindlichen Mineraltrümmern silicathaltiger Gesteine (Schluff) im Überschuß und erhält so feste, tonhaltige, nur wenig hochplastischen Ton enthaltende Stücke, die beim Einbringen in Wasser leicht zerfallen und die Verunreinigungen schnell niederschlagen. Die trockenen Ursprungsstoffe brauchen nicht fein gemahlen zu werden. **(D. R. P. 248 980.)**

Zur Reinigung von Abwässern aus Papierfabriken, Gerbereien, Schlachthöfen, Wollwäschereien usw. sowie zur Entwässerung des ausgefallenen Schlammes versetzt man das zu reinigende Material mit einem Tonschlamm, den man erhält, wenn man unter Luftabschluß geglühten Ton mit nur so viel verdünnter Säure behandelt, daß die Kieselsäure nicht ausfällt und dadurch unlöslich wird. **(D. R. P. 258 152.)** Nach dem Zusatzpatent läßt sich das Verfahren des Hauptpatentes auch auf schlammartige Massen, die nicht aus Abwässern herrühren, also Schlempe, Treber, Scheideschlamm, Abfallfette und Öle anwenden. Man arbeitet dann in der Weise, daß man dem Schlamm den unter Luftabschluß geglühten, mit Säure und Wasser in beschränkter Menge gewonnenen Ton zusetzt. innig mischt, dann preßt und abschleudert. **(D. R. P. 273 607.)**

629. Andere anorganische Abwasserklär- und -fällmittel.

Über die Reinigung der Abwässer aus verschiedenartigen Betrieben oder Siedlungen mittels Chemikalien getränkter Torfmullfilter, verdünnter Kalkmilch und kohlensaurer Magnesia, Torf, Ton, Eisenschlacke und Salzsäure, Kalkpulver und Pflanzenfaserbrei, mit Chlor gesättigte Kohle, einer Lösung von Bauxit und Calciumphosphat in Salzsäure, Kalk und Kieselsäure usw., siehe die Angaben in **D. R. P. 32 647, 31 312, 29 564, 32 696, 31 864; E. P. 2568** und **12 830/1884.**

Zur Reinigung der Abwässer soll man sie zuerst mit Calciumchlorid oder Ätzkalk und dann mit Alkaliferrit bzw. Alkaliferritaluminat behandeln, wobei das entstehende Eisenoxydhydrat nicht nur die organischen Verbindungen niederreißen, sondern auch die Bildung von Schwefelwasserstoff verhindern soll. Nach einem ähnlichen Verfahren wird das so behandelte Abwasser dann durch gepulverten Koks filtriert. **(D. R. P. 37 882** und **E. P. 10 879/1885.)**

Siehe auch die Abwasserreinigungsverfahren mit Magnesiumchlorid oder Alaun, Kalkwasser, Natriumaluminat und Aluminiumsulfat, Kalk und Tonerdesalzen usw. nach **E. P. 900, 1279** und **6054/1885.** Gegenüber der Verwendung von Tonerdesulfat und Kalkmilch hat das Verfahren der Abwasserklärung mit Natriumaluminat und Aluminiumsulfat den Vorzug, daß das gereinigte Wasser nicht mit Gips angereichert wird.

Nach **D. R. P. 34 313** können mit Salpetrigsäuregas desinfizierte Abwässer mit ihrem hohen Gehalt an Stickstoff direkt zur Berieselung verwendet werden.

Zur Behandlung des Abwassers und des Schlammes setzt man ihm je nach der Konzentration des Materiales und nach dem Grade der Anfaulung pro Kubikmeter 0,1—1 kg Chilesalpeter zu, läßt 2—4 Tage einwirken und erzielt so den Abbau der Stickstoffverbindungen, der sich in der Verminderung des organischen und des Ammoniakstickstoffes äußert, bis zum elementaren Stickstoff. **(R. Weldert, Prüfungsanst. f. Wasserversorg. u. Abwässerbeseit. 13, 96.)**

Zur Klärung städtischer und sonstiger stickstoffhaltiger Abwässer bewirkt man deren Fällung mit Tonerde- oder Eisenoxydsulfat bei Gegenwart geringer Mengen von Ammoniak oder kohlensaurem Ammon auf Grund der Beobachtung, daß jene Fällung um so besser verläuft, je konzentrierter und älter, also je ammoniakreicher das Abwasser ist. Man kann das freie Ammoniak auch dadurch in dem Abwasser selbst erzeugen, daß man einen Teil des in ihm enthaltenen Ammoniumcarbonates mittels Ätzkalkes zersetzt, dessen Menge genügen soll, um auch den Phosphorsäuregehalt der Jauche niederzuschlagen. **(D. R. P. 119 263.)**

Über erfolgreiche Versuche zur Reinigung Pariser Stadtabwässer mit Eisenvitriol siehe **A.** und **E. Buisine,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 650.**

Zur Reinigung städtischer Abwässer verwendet man den Niederschlag, den man durch Fällung des Schmutzwassers mit Eisen- oder Aluminiumsulfat enthält, nach Neutralisation der in ihm vorhandenen Metalloxyde mittels Schwefelsäure. Von letzterer genügt 1% der Schlammenge, von dem Sulfatschlamm 2% des zu reinigenden Wassers. **(D. R. P. 124 374.)**

Nach einem anderen Verfahren setzt man den Abwässern als Sauerstoffüberträger auf die organischen Stoffe hydratisches Schwefeleisen zu, das man durch Fällung von 10 Tl. Eisenchlorür in 800 Tl. Wasser mit 1 Tl. Schwefelnatrium erzeugt. Bei sauer reagierenden Wässern fügt man überdies bis zur Neutralität Kalk und dann bis zur kräftigen Alkalität 25—100% des Kalkes an Magnesia bei, von der man auf etwa 1000 Tl. des Abwassers etwa 1 Tl. rechnet, der genügt, um durch Hervorrufung der alkalischen Reaktion die Wirkung des Schwefeleisens zu gewährleisten. **(D. R. P. 55 149.)**

Auch ein Gemisch von Braunstein, Schwefelkies und Ton wurde als Fällungsmittel für Abwasser vorgeschlagen. Das niedergeschlagene Sulfatgemisch sollte nach dem Trocknen durch Glühen wieder in Schwefelkies übergeführt werden. **(Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1886, 1044.)**

Versetzt man die Abwässer im Sinne der Gleichungen

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4\,SO_2 + 4\,H_2O = CaH_4(PO_4)_2 + 2\,CaH_2(SO_3)_2;$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O + x\,H_2SO_3 = CaH_4(PO_4)_2 + 2\,CaSO_3 + x\,H_2SO_4$$

mit einer Lösung von Phosphaten in schwefliger Säure, so erhält man leicht filtrierbare flockige Niederschläge, die die niedergerissenen Farbstoffe und organische Körper und zugleich unlösliches Calciummonosulfit und aus dem sauren Phosphat unlösliches gesättigtes dreibasisches Phosphat enthalten,

$$CaH_4(PO_4)_2 + CaH_2(SO_3)_2 + 3\,Ca(OH)_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 2\,CaSO_3 + 6\,H_2O\,,$$

so daß der Niederschlag direkt als hochwertiges Düngemittel verwendbar ist. **(D. R. P. 55 281.)**

Ein Verfahren zur Behandlung von Kloakenabwässern beruht auf ihrer Behandlung mit Schwefeldioxydgas. Es setzen sich nach diesem Verfahren 98% der Schwebestoffe in 24 Stunden ab, und man gewinnt, wenn man außer Schwefeldioxyd auch noch Bisulfat zur Anwendung bringt, getrockneten Düngeschlamm und Fett. **(G. W. Miles, Zentr.-Bl. 1919, II, 404.)**

Alle diese Verfahren sind in Anbetracht der gewaltigen Chemikalienmengen, die für die Abwässer von Siedelungen verbraucht wurden, gänzlich unwirtschaftlich.

630. Elektrolytische Abwässerbehandlung.

Zur Reinigung organische Stoffe enthaltender Abwässer mittels elektrischen Stromes setzt man ihnen so viel Aluminiumsulfat als Elektrolyt zu, daß etwa 33—25% der Kolloide zur

Ausfällung gelangen. Nur dieses Salz hat die Eigenschaft, den sog. Bruch der Sole zu verhindern, d. h. eine Koagulation der Kolloide hintanzuhalten, die eine weitere elektrolytische Reinigung unmöglich macht. **(D. R. P. 294 957.)**

Zur elektrolytischen Reinigung von Abwässern elektrolysiert man ihren flüssigen Teil und auch die festen Teile nach Beimengung einer während der Elektrolyse Sauerstoff entwickelnden Substanz. **(A. P. 1 194 000.)**

Ein Abwasserreinigungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man das durch Rechen vorgereinigte, mit 95 g Kalk als Kalkmilch pro Kubikmeter versetzte Abwasser, in dünner Schicht über eiserne Platten leitet, die als Elektroden dienen. **(J. C. Olsen,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 235.)**

Dieses elektrische Abwasserreinigungsverfahren, das sich in einer Versuchsanlage sehr gut bewährt hat, wird derart ausgeführt, daß man die durch Siebe gegangenen Sielwässer nach Zusatz der erforderlichen Menge Kalkmilch durch eine Reihe hintereinander geschalteter elektrischer Zellen führt, die aus einander gegenüberstehenden Stahlplatten bestehen, wobei unter der Einwirkung des elektrischen Stromes Sauerstoff und Wasserstoff in Freiheit gesetzt werden, die ihrerseits die Bakterien töten und die organischen Substanzen, soweit sie stickstoffhaltig sind, reduzieren bzw. zu Nitriten und Nitraten oxydieren. Der Kalk hält die Masse dauernd alkalisch, so daß sich ihr elektrischer Widerstand vermindert und von den passiv werdenden Elektroden nur wenig Eisen in Lösung tritt. **(Creighton** und **Franklin, Zentr.-Bl. 1919, IV, 902.)**

Das Verfahren findet sich vorgebildet in dem Prozeß von **C. Ferni,** der schon 1890 feststellte, daß Abwässer völlig entkeimt werden, wenn man sie mit Kalk versetzt und mittels eiserner Elektroden und der Stromstärke von 0,5—1 Amp. elektrolysiert. Nach den im **Archiv f. Hyg. 13, 207** gemachten Angaben stellt der Prozeß die Kombination eines physikalischen und eines chemischen Vorganges dar: Es bildet sich Eisenoxydhydrat, das die Schwebestoffe zum Teil mit zu Boden reißt, und gleichzeitig werden Ammoniak, Sauerstoff und Chlor frei, die mit den leicht oxydablen Stoffen in verschiedenartige Wechselwirkung treten und sie unschädlich machen.

Über die Möglichkeit, amalgamiertes Aluminium zur Abwasserreinigung verwenden zu können, siehe **E. Kohn-Abrest,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1449.**

631. Abwasserdesinfektion. Torf- und Humusbehandlung.

Die Desinfektion der Abwässer und der Abflüsse von Abwässerreinigungsanlagen gestattet nur, die Anzahl der Keime zu verringern, nicht aber alle Keime abzutöten, doch wird deren möglichst durchgreifende Vernichtung in bestimmten Fällen, z. B. bei Epidemien, notwendig, und dann sind Kalk, Säuren, Kupfersulfat, Amine (Trimethylamin), Ozon, Persalze (Manganate und Oxyde), Chlor und, wenn man von den Kosten absieht, Wärme die wirksamsten Mittel zur Erreichung des beabsichtigten Zieles. In einem Referat über eine Arbeit von **M. E. Rolants** vom Pasteurinstitut in Paris **(Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 464)** finden sich zahlenmäßige Angaben über die Wirkungsweise der einzelnen Desinfektionsmittel auf die einzelnen Krankheitserreger, in der Originalarbeit überdies eine kritische Zusammenfassung der gebräuchlichen Mittel und ein Vergleich zwischen Desinfektion und Sterilisation.

Ein Desinfektionsverfahren für Fabriks- und sonstige Abwässer mittels der in den Teerdestillationsschwerölen enthaltenen wasserlöslichen Stoffe ist in **D. R. P. 70 578** beschrieben.

Über ein Desinfektionsverfahren für biologisch vorgereinigte Abwässer durch Behandlung mit schwerlöslichen öligen Desinfektionsmitteln s. auch **D. R. P. 138 638.**

Ein Verfahren zur Reinigung und Desinfektion der von ihren Schwimm- und Sinkstoffen befreiten Abwässer unter gleichzeitiger Gewinnung von Ammoniak ist in **D. R. P. 161 166** beschrieben.

Zur Reinigung von Abwässern verwendet man ein Gemenge von verkoktem, fein pulverigem Fäkalschlamm mit 0,1% metallischem Kupfer oder Kupfersalz und vermag mit 1 kg dieses Mittels den Keimgehalt von 1 cbm Kanaljauche auf den hundertsten Teil zu verringern und vor allem alle fäulnisverursachenden Keime abzutöten. **(D. R. P. 288 294.)**

Über Eisentorf, der in mächtigen Lagern im Fichtelgebirge vorkommt, im getrockneten Zustande etwa 40% Eisenvitriol enthält und sich, besonders in verwitterter Form, als Füllmaterial für Klosets und Aborte hervorragend eignet, berichtet **Bornträger** in **Braunkohlenind. 1906, 75.**

Bei der Desinfektion von Abfallgruben durch Torfmull ist zu beachten, daß das in ihm enthaltene kohlensaure Ammon einen Nährstoff für die Krankheitskeime bildet, so daß der Torf nur dann wirksam wird, wenn man ihn mit Säuremengen versetzt, die genügen, um die vorhandenen und die bei der Fäulnis entstehenden Mengen von kohlensaurem Ammon zu zerstören. **(A. Stutzer** und **R. Burri, Zeitschr. f. Hygiene 14, 453.)**

Zur Herstellung eines wirksamen Desinfektionsmittels vermischt man Torfmull mit dem gleichen Gewichte eines staubtrockenen Gemenges von 2 Tl. roher Carbolsäure und 3 Tl. bis zur Staubtrockne abgelöschtem Kalk. Doch kann man auch ein desinfizierendes Pulver, das dazu dient, Flüssigkeiten aufzusaugen, dadurch erzeugen, daß man ungebrannten, gepulverten Kalk mit Carbolsäure vermengt. In diesem Falle entsteht natürlich nur ein mechanisches Gemenge, während bei ersterem Verfahren eine chemische Verbindung von Carbolsäure

und Ätzkalk gebildet wird, der man behufs feinerer Verteilung und zur Ausübung saugender Wirkung den Torfmull zusetzt. **(Techn. Rundsch. 1908, 718.)**

„Sphagnit", ein stark desinfizierend und desodorierend wirkendes Klosettfüllmaterial, wird nach **Chem.-Ztg. Rep. 1910, 462** erhalten durch Behandlung von unreifem Torf mit Eisenoxydsalzen und Salzsäure.

Ein Verfahren zur Reinigung von Abfallwässern durch biologische Filtration mittels Braunkohlen- oder Torfkoksfilter ist in **D. R. P. 150 362** beschrieben.

Zur Klärung von Abwässern setzt man ihnen die zuvor mittels Alkalien aus Braunkohle oder Torf gewonnenen löslichen Humusverbindungen in festem oder flüssigem Zustande zu und fällt die gelösten Substanzen durch Kalk oder ein anderes Fällmittel. **(D. R. P. Anm. W. 30 052, Kl. 85c.)**

Zur Klärung von Abwässern versetzt man sie mit den aus den Ablaugen der Stroh- oder Holzcellulose gewonnenen, durch alkalische Flüssigkeiten wieder gelösten humusartigen Stoffen und fällt sodann mit basischen oder saueren Schwermetallsalzen oder mit Fällmitteln, z. B. mit Kalkmilch oder schwefelsaurer Tonerde. **(D. R. P. 266 998.)**

Über das **Hoyerman-Wellensick**sche Verfahren der Abwasserreinigung mittels aufgeschlossener Braunkohle (Humin), die in heißem Kondenswasser gelöst den Abwässern zugesetzt wird, worauf man die Verunreinigungen mit Kalk als groben Niederschlag ausfällt, berichtet **H. Thein** in **D. Zuckerind. 1911, 286.**

Um Abwasserschlamm, Fäkalien oder Kanalisationsstoffe geruchlos zu machen und sie gewerblicher Verwertung zuzuführen, setzt man ihnen im Verhältnis 1 : 1 getrockneten und gemahlenen Seeschlick oder Nordseeschlamm zu, der Tonerde und Kieselsäure in feiner Verteilung enthält und die völlige Desodorierung der genannten Stoffe bewirkt. Das Mischprodukt stellt einen fertigen Streudünger dar. **(D. R. P. 249 936.)**

632. Abwasserschlammaufarbeitung.

Der sog. aktivierte Abwasserschlamm ist wegen seines Gehaltes an Stickstoffkörpern ein wertvolles Düngemittel, doch steht seiner allgemeinen Verwendung noch der hohe Wassergehalt (98%) im Wege. — Vgl. **W. E. Brenchley** und **E. H. Richards**, Ref. in **Chem.-Ztg. Rep. 1921, 17** u. **Bd. IV, [213].**

Um den mittels Tonerdesalzen und Kalkes abgeschiedenen Abwasserschlamm gut filtrierbar zu machen, setzt man nach dem Abziehen des Wassers dem Schlamm vor der Filtration Tonerdesulfat zu, das durch nachfolgenden Zusatz von Ätzkalk neutralisiert wird. **(D. R. P. 117 272.)**

Es wurde auch vorgeschlagen, ein Präparat zuzusetzen, das man durch Behandlung von unter Luftabschluß geglühtem Ton mit Säure und wenig Wasser erhält. **(D. R. P. 258 152.)** Vgl. **D. R. P. 273 607** und **291 834.**

Zur Entwässerung und Verwertung von Abwasserschlamm erhitzt man ihn in rohem Zustande unter Rühren auf mehr als 50°, so daß eine obenschwimmende fetthaltige Schlammschicht entsteht, die man abtrennt und für sich verarbeitet, während der fettarme Rückstand getrocknet ein Düngemittel liefert. **(D. R. P. 167 700.)**

Vgl. Verfahren zum Koagulieren von Kanalisationsschlamm durch Erhitzen nach vorangegangenem Absetzenlassen auf mindestens 130°. **(D. R. P. 275 566.)**

Über die Verminderung des Wassergehaltes von Abwasserschlamm durch Behandlung mit Schwefelsäure und nachfolgendes Erhitzen bis auf einen Trockensubstanzgehalt von 30% nach einem Verfahren, dessen Kosten nur 0,25% so hoch sind wie jene des Preßverfahrens siehe **J. Großmann, J. Soc. Chem. Ind. 34, 588.**

Zum Entwässern von Kanalschlamm erhitzt man ihn ähnlich wie beim Torf-Naßverkohlungsverfahren **(Bd. II. [121])** über den Siedepunkt des eingeschlossenen Wassers, kühlt ihn dann auf etwa 30° ab und läßt 4—6 Stunden absetzen. Der Schlamm läßt sich nach dieser Vorbehandlung leicht abpressen. **(D. R. P. 320 567.)**

Die ersten Angaben über die Verwertung des durch Abwasserkalkfällung erhaltenen Schlammes durch Trockendestillation zur Gewinnung von Leuchtgas und Ammoniak stammen von **J. Großmann** aus dem Jahre 1898. Nach **D. R. P. 117 151** unterwirft man den Schlamm in Mischung mit Kalk, Kohle und Zinkstaub der Destillation bzw. trockenen Destillation, wobei das Zink die organischen färbenden und riechenden Verbindungen reduziert und zugleich, da es in der alkalischen Flüssigkeit zum Teil in Lösung geht, die Niederschlagsbildung begünstigt. Bei der trockenen Destillation erhält man dann neben Ammoniakwasser Leuchtgas und Teer, eine Kohle, die als Filtermaterial zur ergänzungsweisen Reinigung ausgefällter Abwässer dienen kann, und nach **J. f. Gasbel. 54, 1113** ein Leuchtgas mit 41,7% Wasserstoff, 23,2% Methan und 14,4% Kohlenoxyd, gegen 50,0—56,8—11,1% des Kohlenleuchtgases. **(D. R. P. 117 151.)**

Über die zersetzende Destillation von Abwasserschlamm im Gemenge mit Kalkmilch zur Verarbeitung auf Gas siehe **D. R. P. 270 338**; vgl. **A. H. Fiske** und **R. B. Earle**, Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1913, 92.**

Die Gasgewinnung aus Klärschlamm beschreibt **Trautmann** in **Z. Ver. d. Ing. 1920, 184.**

Das Prinzip einer neuartigen Abwasserreinigung ohne biologische Filter nach **E. Ardern** und **W. P. Lockett**, das nach **W. P. Dunbar** möglicherweise eine erneute Umwälzung auf dem Gebiete der Abwasserreinigung einleiten wird, besteht in der Herstellung eines wirksamen aktiven Schlam-

mes, den man aus dem Abwasser selbst gewinnt und nach der Durchlüftung dem Abwasser zusetzt. Man durchlüftet die Abwässer nach diesem, namentlich von **Block, von Phelpt, Clark, Enge** und **Adams, Ermler** und **Mumford** ausgearbeitetem Prozeß bis zur Entfärbung und Nitrifizierung der stickstoffhaltigen Bestandteile, dekantiert und erhält einen dunkelbraunen, an Organismen reichen Schlamm (Aktivschlamm), der bei gleichzeitiger Belüftung eine 4—6fache Menge Abwasser in 6—8 Stunden in ein Produkt zu verwandeln vermag, das den Abflüssen biologischer Körper völlig gleichwertig ist. Eine schnelle Reinigung des Abwassers wird übrigens nur erzielt, wenn man ihm mindestens 30% seines Volumens an aktiviertem Schlamm zusetzt.

Wie vergleichende Versuche mit Topf- und Gartenkulturen ergeben haben, bildet der aktivierte Schlamm ein wertvolleres Düngemittel als alle übrigen Stickstoffdünger, da der in ihm enthaltene Stickstoff leicht assimilierbar ist. Näheres über die Methode, über die Einrichtung einer Versuchsanlage, die zur Lüftung erforderliche Luftmenge, Verteilung der Luft, Zeitdauer der Reinigung usw., siehe in **J. Soc. Chem. Ind. 33, 523** und **34, 937**; vgl. **E. Bartwow** und **F. W. Mohlman** in **J. Ind. Eng. Chem. 8, 15.**

Nach Untersuchungen von **R. Cambier** kann man Abwasserschlamm, der sein Nitrifizierungsvermögen und die Fähigkeit verloren hat, Ammoniak zu fixieren, durch Zusatz von Schwefeleisen oder Eisenvitriol mit Schwefelammonium reaktivieren. **(Zentr.-Bl. 1920, IV, 502.)**

In anderer Weise, nämlich ohne Durchlüftung, arbeitet das in Birmingham seit etwa 1910 eingeführte Verfahren der Durchfaulung des durch Absetzenlassen von der Hauptmenge der Flüssigkeit befreiten Schlammes in eigenen Zersetzungsgefäßen, in denen er mit 25% schon völlig durchgefaulten Schlamm versetzt wird. Je nach der Jahreszeit erhält man so in 3 Wochen bis mehreren Monaten eine feste geruchlose und bequem auf die Felder fahrbare Masse von rund 90% Wassergehalt. **(F. R. O. Shaughnessy, Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, 429.)**

Verfahren zur Zersetzung von Abwasserschlamm in von dem Klärraum getrennten Schlammräumen durch Mischen des frischen Schlammes mit faulendem Schlamm sind ferner in den **D. R. P. Anm. J. 14 618** und **16 334, Kl. 85 c** beschrieben.

Über die günstigen Erfahrungen, die man in der Stadt Cöthen in Anhalt mit einer Abwasserreinigungsanlage gemacht hat, in der der Schlamm ohne vorherige Ausfaulung nach Entfernung von 50% des Wassergehaltes direkt auf Trockenbeete geleitet wird, siehe **W. P. Dunbar, Gesundheitsing. 41, 265, 273 u. 285.**

Die Abwässerbehandlung durch Schleudern des mit etwas Hefe versetzten Schlammes **[626]** und folgende Trocknung durch heiße Luft nach dem **Dickson**schen Verfahren beschreibt **E. H. Tripp** in **J. Soc. Chem. Ind. 34, 517.**

Verfahren und Anlagen zur Behandlung von Abwasserklärschlamm sind ferner in **D. R. P. 306 601** und **309 612** beschrieben.

Über die Fettgewinnung aus Abwasserschlämmen s. **[310].**

633. Spezialabwässer: Konserven-, Leim-, Kunstdünger, Lederindustrie.

In der Praxis bewährte Einrichtungen zur Beseitigung der Abwässer in der Konservenindustrie beschreibt **P. Biegler** in **Konservenind. 1920, 104.**

Zur Reinigung der Abwässer aus Leim- und Kunstdüngerfabriken behandelt man die Abwässer nach **A. Batek** zuerst mit Kalk und Tonerdesulfat vor und reinigt dann biologisch mittels des Tropfverfahrens nach. Bei nicht zu großen Mengen Kalkes und seiner genügenden Neutralisation durch Aluminiumsulfat arbeitet das einfache billige Verfahren befriedigend. **(Chem.-Ztg. 40, 313.)**

Eine zusammenfassende Besprechung über die Entstehung, Zusammensetzung und Reinigung der Gerbereiabwässer bringt **G. Grasser** in **Ledertechn. Rundsch. 13, 58.**

Über die Beseitigung der beim Waschen, Weichen, Enthaaren und Beizen der Häute entstehenden Abwässer, ebenso wie der Äscher, Kalk-, Lohbrüh- und Gerbbrühabwässer siehe **H. Kühl, Ledertechn. Rundsch. 5, 10, 73.** Vgl. auch **L. Meunier, Kollegium 1912, 268.**

Speziell für Gerbereiabwässer beschreibt **W. Apellus** die Anwendung der natürlichen und künstlichen Oxydationsverfahren **[626]** in **Ledertechn. Rundsch. 4, 105** u. **112.** — Vgl. die Anwendung ozonisierter Luft auf Gerbereiabwässer nach **E. C. Alsop** in **J. Am. Leath. Chem. Assoc. 7, 72.**

Nach Untersuchungen von **J. W. Phelam** und **J. H. Cohen** ist der Stickstoffgehalt der Gerbereiabwässer bei weitem nicht so hoch, als man gewöhnlich annimmt, so daß der gefürchtete, starke Verlust an Hautsubstanz durchaus nicht so bedeutend ist. Immerhin empfiehlt es sich, durch Fällung der Abwässer mit Eisenvitriol oder besser noch Aluminiumsulfat bei Gegenwart von Alkali die stickstoffhaltigen Produkte auszufällen und zu verwerten. In einer der Anlage und Einrichtung nach beschriebenen Station lassen sich so ungefähr 60% der Stickstoffprodukte in marktfähiger Form gewinnen. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 248.)**

Die Behandlung der mit Kalk vorbehandelten Abwässer in gradierwerkartigen Apparaten, in denen die Luftkohlensäure den überschüssigen Kalk ausfällt, ist in **D. R. P. 9276** empfohlen. Es finden sich auch Hinweise über die Anwendung dieses Verfahrens auf Gerbereiabwässer unter gleichzeitiger Gewinnung der in ihnen enthaltenen wertvollen Stoffe.

Zu einem sehr günstigen Ergebnis führt auch die Reinigung der Gerbereiabwässer durch Fällung mit Kupfervitriol und folgende Filtration der Flüssigkeit zuerst durch Schlacke und dann durch Sand. **(Metallurg. Chem. Eng. 1917, 419.)**

Über die Reinigung der Gerbereiabwässer, die je nach der Arbeit Tannin, Kalk, Chromsäure, schwefelhaltige Stoffe, Arsen und faulende organische Verunreinigungen enthalten, auf chemischem Wege durch Ausfällung mit Eisen-, Aluminium- und Kalksalzen findet sich ein Referat über eine Abhandlung von **E. Rolants** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 104.**

Nach **A. Roth** behandelt man Gerbereiabfälle und -abwässer in Klärbecken und verwendet den abgesetzten Schlamm auf Rieselfeldern bzw. klärt die Brühe durch Filtration. In besonders hohem Maße eignen sich die Abfälle vegetabilischer Gerbstoffe als Düngemittel. **(C. C. Smoot,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 316.)**

Zur wirksamen Vernichtung der Milzbrandsporen in Gerbereiabwässern genügt nach Entfernung der Haare, Fleisch- und Hautteile durch geeignete Siebe der Zusatz von 50 Tl. flüssigem Chlor auf 1 Mill. Tl. Abwasser. **(Ref. in Ztschr. f. angew. Chem. 31, 88.)**

Nach **P. Rohland** eignet sich Chlorkalk in etwa 0,2% den Lederfabriksabwässern zugesetzt, um sämtliche Milzbrandsporen abzutöten. Den Überschuß an freiem Chlor kann man dann nach dem Kolloidtonreinigungsverfahren entfernen. Der Kolloidton soll aber auch wegen seines großen Adsorptionsvermögens gegenüber Teerfarbstoffen (Anilinblau, Malachitgrün oder Aurin) und wegen seiner Fähigkeit auch andere färbende und besonders riechende Stoffe aufzunehmen, als reinigendes Mittel für die gewöhnlich dunkelroten, stark riechenden Lederfärbereiabwässer dienen. Nach der Behandlung mit Kolloidton darf das Abwasser mit Eisensalzen keine Schwarzfärbung mehr geben, ein Beweis, daß die kolloidalen Gerbstoffe der Abwässer völlig adsorbiert sind. Die Kosten einer derartigen Reinigungsanlage sollen sich sehr niedrig stellen. **(Ledertechn. Rundsch. 6, 97; 7, 137 u. 209;** vgl. **Kollegium 1914, 702.)**

Speziell bei Gerbereiabwässern erhielt **J. Jettmar** im Sinne des **D. R. P. 304 040** mit einem Gemisch von plastischem Ton und Kalk bzw. Gips gute Resultate. **(Ledertechn. Rundsch. 12, 4.)**

Über die Reinigung der Gerbereiabwässer, besonders jener aus Weißgerbereien und Chromgerbereien, auch nach dem Kolloidtonreinigungsverfahren, siehe schließlich die Referate in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 648.)**

Zur gleichzeitigen Unschädlichmachung und Verwertung der Gaswerk- und der Chromlederfabrikationsabwässer mischt man beide und erhält so als Produkt der Fällung des Gaswasserammoniaks Chromoxydhydrat in Mischung mit fein verteiltem Schwefel, der bei der Wiederverwendung der Chromverbindung zur Gerbung günstig wirken soll. **(D. R. P. 333 703.)**

634. Farbenindustrie-, Färberei-, Textilfabriksabwässer.

Über die Abwässerfrage für die Textilindustrie siehe das Werk von **G. Adam,** Braunschweig 1905.

Die nach einem neuen Prinzip angelegte Abwässerkläranlage einer großen Färberei beschreibt **E. Schulz** in **Monatsschr. f. Textilind. 28, 110.**

Die Reinigung von Färbereiabwässern in einfacher, im eigenen Betriebe herstellbarer Apparatur (Sammelbassin, Schlammgrube und schräggestellter alter Dampfkessel) mittels Kalkmilch und rohem Tonerdeeisensulfat beschreibt **Mackey** in **J. Soc. Dyers 1909, 38.**

Zahlenmäßige Angaben über das Entfärben von Farbstofflösungen mittels Tierkohle, die dann den aufgenommenen Farbstoff nicht mit heißem, destilliertem Wasser allein, wohl aber nach dessen sehr schwacher Ansäuerung wieder abgibt, macht **S. Culp** in **Färberztg. 1909, 78.**

In den Färbereiabwässern sind die verwendeten Hilfssubstanzen häufig schädlicher als die Farbstoffe selbst, und es empfiehlt sich daher besonders dann, wenn die Abwässer mit Ton nicht genügend klärbar sind, ein Zusatz von Kalk und überdies zur rascher gehenden Entfärbung die Verwendung von Kieselgur in Form einer guten Handelssorte. **(G. Stein, Färberztg. 24, 530.)**

Nach **P. J. Bogodaroff** empfiehlt es sich, die Färbereiabwässer chemisch-biologisch in der Weise zu klären, daß man die getrennt aufgefangenen sauren und alkalischen Wässer auf mechanischem Wege von den Fettstoffen befreit, zur gegenseitigen Einwirkung bringt und der Luft aussetzt, worauf man zur Entfernung der organischen Stoffe ein mit poröser haltbarer Porzellanfabrikschlacke gefülltes biologisches Oxydationsfilter passiert, dessen biologische Schicht man in einer mehrere Wochen dauernden Entwicklungsperiode sich entwickeln läßt. **(Zeitschr. f. Farbenind. 11, 161.)**

Die Klärung der Färbereiabwässer erfolgt durch genügende Zufuhr von Quellungsmitteln und gute Mischung mit dem möglichst frischen Abwasser und Absitzenlassen in besonderen Absetzkesseln. **(Drechsler, Färberztg. 24, 10.)** Vgl. die Gewinnung der in den Abwässern vorhandenen nicht fetten Stoffe, die sich auf sandhaltigem Boden als Dünger eignen, nach **G. Stein, ebd. 469,** und die Reinigung der Farbenfabriksabwässer mit Wiedergewinnung der abgesetzten Erdfarbteile in Klärgruben, Klärrinnen und Absatzbecken bzw. durch Filtration über Koks-Kiesfilter nach **Farbenztg. 18, 1449.**

Die Färbereiabwässerreinigung nach dem Braunkohlenschlackeverfahren und nach der oben erwähnten, ebenfalls physikalisch-chemisch-biologischen Methode von **Drechsler** beschreibt **M. Strell** in **Das Wasser 1919, 307 ff.**

Über die Wiedergewinnung des Alkalis aus den Färbereiabkochlaugen, ihre Konzentration in geeigneten Apparaten, die Abscheidung der noch weiter verwendbaren Fette und stickstoffhaltigen organischen Körper und schließlich die Calcination des eingedampften Rückstandes in einem geeigneten Ofen siehe **A. Chaplet, Rev. chim. pure et appl. 14, 58.**

Mitteilungen über sein Kolloidtonreinigungsverfahren für Abwässer und im speziellen für Färbereiabwässer veröffentlicht **P. Rohland** in **Chem.-Ztg. 37, 754** bzw. **Färberztg. 24, 284.**

In einem Beitrag zur Färbereiabwässerfrage weist **G. Stein** darauf hin, daß das Kolloidtonklärverfahren (von **Rohland**) erhebliche Kosten verursacht und daß überdies der Ton allein nur dann reinigt, wenn er durch Kalkmilch eingehüllt bzw. durch schwefelsaure Tonerde niedergeschlagen wird. **(Färberztg. 24, 416.)**

Auch **H. Polz** kommt in **Färberztg. 24, 395** zu dem Schluß, daß die Kosten des **Rohland**schen Verfahrens sehr hoch sind, daß eine vollkommene Entfärbung nicht zu erzielen ist, auch die Gerüche sich nicht beseitigen oder abschwächen lassen und dunkle Färbereiabwässer in größeren Mengen überhaupt nicht entfärbt werden. Da die großen Mengen abfallenden Schlammes überdies sehr lästig sind, empfiehlt Verfasser eine Kombination des **Babrowski**schen Abwasserfilters (Zurückgewinnung der suspendierten Fasern) mit dem **Preibisch**-Schlackenfilter (Braunkohlenschlacke), mit dem man eine absolut wasserhelle, geruchlose und nicht mehr fäulnisfähige Flüssigkeit erhält. Vgl. **A. Battige, Gesundheitsing. 36, 206.** Siehe dagegen die Entgegnung von **P. Rohland, ebd. 24, 461.**

Nach Angaben von **E. Jentsch** in **Färberztg. 1908, 194** leitet man Färberei- und Textilfabrikationsabwässer zu gegenseitiger Fällung zusammen in einen Behälter, in dessen Überlauf sie mit Eisenvitriol und Kalkmilch versetzt werden. In Klärbecken bringt man dann den Schlamm zum Absetzen. Dieses chemische Verfahren ist im vorliegenden Falle den biologischen Methoden überlegen.

Die Aufarbeitung der Abwässer in den Tuchfabriken beschrieb von **Schwamborn in Dingl. Journ. 216, 517.** Vgl. **ebd. 215, 214.**

Über die Reinigung der Wollwäschereiabwässer durch Absetzen, Filtrieren, Behandlung mit Säure zur Gewinnung von Fettsäuren und mit Eisenoxydsulfat oder besser noch Eisenvitriol, weiter über das Eindampfen und die Reinigung anderer Abwässer von Wäschereien, Bleichereien und Druckereien siehe **J. H. Garner, Journ. Dyers a. Col. 28, 63 ff.** Vgl. das kurze Referat über eine ausführliche Arbeit von **H. Stabler** und **G. H. Pratt** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 480:** Reinigung von Abfallstoffen der Wollwäschereien, Baumwollbleichereien sowie der von Leim-, Margarine- und Düngemittelfabriken. S. a. **[311]** u. **[326].**

Nach **D. R. P. 11 112** fällt man die Wollwaschabwässer mit Kalkmilch unter Zusatz von Eisenvitriol oder Magnesiumsulfat und unterwirft den Schlamm zur Gewinnung von Ammoniakwasser, einem dunklen Fett und als Düngemittel verwertbaren Rückständen der trockenen Destillation. Vgl. die Behandlung dieser Abwässer mit Schwefel- und Salzsäure nach **Ö. P. vom 9. Sept. 1881.**

Eine Vorrichtung zur Abscheidung von Faserteilchen aus Wollwasch- und -walkwässern ist in **D. R. P. 170 461** beschrieben.

Durch Ausbau des Verfahrens nach **D. R. P. 248 980** zur Reinigung städtischer Abwässer mit Gemischen von hochplastischem, rohem Ton und Silicattrümmern, die bereits verwittert sind (Schluff), kann man die Methode auch für gefärbte schmutzige Fabriksabwässer, besonders der Textilfabriken, verwenden. Man behandelt zu dem Zweck das Abwasser zuerst mit Magnesium- oder Calciumchlorid, dann mit jenem Tongemisch und schließlich mit einem Gemenge dieses Schluffes mit Kalk oder Gips, wobei die einleitende Behandlung statt mit den reinen Salzen auch mit Kaliendlauge bewirkt werden kann. **(D. R. P. 304 040.)**

635. Papier- und Cellulosefabrikationsabwässer.

Unter Papierfabrikations- und Celluloseabwässern sind im vorliegenden Falle nicht die Ablaugen der Natron- und Sulfitzellstoffindustrie zu verstehen (ihre Aufarbeitung wurde im II. Bande behandelt), sondern die eigentlichen Abwässer der Papiermaschine, Celluloseentwässerung usw. Sie enthalten neben Salzen an schädlichen Bestandteilen vor allem feinste Fasern (je nach der Fangstoffeinrichtung zwischen 2 und 11%), die sich in den Wasserläufen absetzen und das Plankton in der Entwicklung hemmen. Auch die Fische selbst, denen durch die Planktonverschlammung die Nahrung entzogen wird, leiden, und zwar äußert sich die ungünstige Wirkung der Fasern besonders in der Wachstumshemmung des Fischrogens. **(T. Carlson, Papierfabr. 1910, 398, 458 u. 484.)**

Über die Art und Aufarbeitung der Papierindustrieabwässer siehe die Abhandlung von **Fickert in Gesundheitsing. 1920, 539.**

Über Abwässer aus Papier- und Pappenfabriken und deren Beseitigung, besonders mit Berücksichtigung der Selbstreinigung der Flußläufe, siehe **J. H. Vogel, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 748; 1907, 786** und **1909, 48.**

Ein Verfahren zur direkten und selbsttätigen Nutzbarmachung der Abwässer der Papiermaschinen in einem System eigenartig konstruierter Trichter zur Klärung des Abwassers und zur Wiedergewinnung des Fasermateriales beschreibt **M. Erfurt** in **Papierfabr. 1907, 2312.** Vgl. **ebd. 1908, 66:** Wiederverwendung des Papiermaschinenabwassers und die Gewinnung der in ihnen enthaltenen Faserteilchen und Füllstoffe.

Über die Beseitigung und Nutzbarmachung der Abwässer aus Zellstoff- und Papierfabriken schreibt ferner **A. Splittgerber, Wasser und Gas 4, 243, 268 u. 313.**

Die Reinigung von Braunholzstoffabwässern ist in **Wochenbl. f. Papierfabr. 51, 2817** beschrieben.

Zur Klärung der Papierfabrikabwässer kann man Kalk zusetzen, doch wird eine Beschleunigung der Klärung nur bei einer ganz bestimmten Kalkmenge erreicht. In einem untersuchten Fall bestimmte **E. Vitrebert** diese Menge pro Liter zu 0,0026 g Kalk. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 86.)**

In **D. R. P. 7014** ist ein Verfahren zur Reinigung von Papierfabrikationsabwässern mit Kalk und Kohlensäure beschrieben.

Zur Regenerierung der Papierfabrikationsablaugen führt man ihnen zunächst Kohlensäure zu und fällt sodann die organischen Bestandteile mit den Alkaliverbindungen des Zinks oder Aluminiums, filtriert und behandelt die Lösung mit Kalk unter evtl. Zuführung von Sauerstoff oder Ozon. **(D. R. P. 257 304.)**

Zur Klärung alkalisch reagierender, Harzleim oder Kalkhydrat und Papierstoff enthaltender Abwässer verwendet man besser als die sonst gebräuchlichen Tonerdeverbindungen Zink- oder Magnesiumsulfat, die dadurch, daß sie wasserunlösliche Neutralisationsprodukte geben, den schwebenden Fangstoff an sich binden und niederreißen. **(D. R. P. 309 406.)**

Zur Aufarbeitung der Abwässer, z. B. von Papierfabriken, impft man sie mit den entsprechenden anaeroben Methan oder Wasserstoff erzeugenden Bakterien, die man aus diesen Abwässern durch Reinzucht gewinnt, und bewirkt unter Zusatz geeigneter Nährsalze bei geeigneten Temperaturen die Gärung, die zu den gewünschten Produkten führt. Das Impfmaterial muß jeweils nach der chemischen Zusammensetzung der Abwässer gewählt werden. **(D. R. P. 290 126.)**

In einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1921, 82** ist die wirtschaftliche Verarbeitung der Abwässer von Strohpappefabriken auf Gas beschrieben. Das unter dem Einfluß der durch Stäbchenbakterien verursachten Methangärung in der Menge von 2 l aus 1 l Abwasser entstehende Gas enthält 23—30% Kohlensäure und 70—77% Methan und besitzt eine Verbrennungswärme von 7000 Cal. pro cbm.

636. Zuckerfabriks-, Brauerei-, Brennerei-, Molkereiabwässer.

Zur Desinfektion der Zuckerfabrikabwässer unterwirft man sie durch Impfung mit hefeartigen Organismen der Gärung und bringt die vergorene, filtrierte, evtl. von Gasen befreite Lauge auf drainiertes Land. **(D. R. P. 3029.)**

Die Aufarbeitung der Zuckerfabrikationswässer und Melasseschlempe nach einer Art Crackprozesses **[241]** durch Eintropfen der Lauge in rotglühende Retorten zwecks Gewinnung von Ammoniak und Methylalkohol ist in **D. R. P. 15 751** beschrieben.

Zur Reinigung von Zuckerfabrikabwässern setzt man ihnen 0,1% phosphorsauren Kalk zu und fällt das so erhaltene organische Koagulat zur Gewinnung von basisch phosphorsaurem Kalk als Düngemittel mit Ätzkalk aus. **(Lagrange.)**

Zur Reinigung von mit Zinkstaub in alkalischer Lösung vorbehandelten Abwässern (namentlich der Zuckerfabriken) und anderen eiweißhaltigen Flüssigkeiten schlägt man diese Eiweißstoffe durch Zusatz von Tonerde und Eisenhydroxyd bzw. deren Phosphaten und anderen Salzen nieder. Die vom Niederschlag abgezogenen Flüssigkeiten können dann klar abgelassen bzw., da das Verfahren den Zuckergehalt der Lösungen nicht berührt, weiterverarbeitet werden. **(D. R. P. 148 019.)**

Statt feinpulverisierte Braunkohle zur Reinigung von Fabrikabwässern zu verwenden, wodurch sich der Mißstand ergibt, daß das Reinigungsmittel auf teuerem Wege wieder aus dem Wasser entfernt werden muß, verwendet man besonders zur Reinigung von Zuckerfabrikabwässern das mit Alkali aufgeschlossene Braunkohlenmaterial, also lösliche Humussubstanzen, die in geringerer Menge als Braunkohle in Gegenwart von Kalk einen hohen Reinigungseffekt zeigen und z. B. aus Stärkeindustrieabwässern etwa 75% der gesamten organischen Substanz entfernen. Schon nach 5—8 Minuten Einwirkungsdauer kann man das über dem Niederschlag stehende Wasser abziehen und erhält durch Vermischung der Pülpe mit Staubkalk einen sehr brauchbaren Dünger. **(H. Freese, D. Zuckerind. 1909, 813.)**

Bei der Reinigung der Zuckerfabrikabwässer mit Huminsubstanzen wurden im Vergleich zur Wirkung des zu demselben Zweck augewandten Kalkes keine besonderen Vorteile erzielt. **(K. Andrlik und V. Staněk, Zeitschr. d. Zuckerind. i. Böhm. 87, 283.)**

Da saure Zuckerfabrikabwässer Eisen sehr stark angreifen, empfiehlt es sich nach **K. Ulrich** die Armaturen durch Messing oder Bronze zu ersetzen, da sie der Säure größeren Widerstand entgegensetzen. **(Chem.-Ztg. 36, 1059.)**

Zur Reinigung der Brauereiabwässer bedient man sich bestimmter brauner bis schwarzer Tonsorten, die die Eigenschaft besitzen, in Berührung mit Wasser Kolloide, Öle, Fette, Seifen, Stärke, Dextrin, Tannin, Albumine, Casein, Farbstoffe und Geruchstoffe zu adsorbieren. Auch saure Wässer von Paraffinfabriken, häusliche und Papierfabrikabwässer, ebenso wie Spinnereiabwässer, die außer stickstoffhaltigen Substanzen im Kubikmeter bis 800 g fette Stoffe enthielten, sollten sich so völlig und auch billig reinigen lassen, da 10 000 kg des Tones nicht mehr als 80 Mark (alter Geldwert) kosteten und der gesättigte Reinigungston nachträglich als Düngemittel Verwendung finden kann. **(Rohland, Zeitschr. f. Brauwes. 1911, 3 u. 25.)**

Kolloidaler Ton soll die zahlreichen in den Abwässern der Brauereien befindlichen schädlich wirkenden, kolloidal gelösten Substanzen, ebenso wie kompliziert zusammengesetzte

Farbstoffe des Bieres oder des Malzes, auch Teerfarbstoffe und schließlich Öle, Maschinenfette und Gerüche aus dem Abwasser entfernen, und dieses soll sich auf diese Weise in den verschiedenartigsten Betrieben klären lassen. **P. Rohland** publizierte über dieses Verfahren zahlreiche Arbeiten. Siehe z. B. **Zeitschr. d. ges. Brauwes. 37, 413** und die vorstehenden Kapitel.

Über Reinigung der Brauereiabwässer mit Colacit, anscheinend kolloidaler Ton, der in der Menge von 200 g je 1 cbm Abwasser zugegeben wird, siehe **E. Moufang, Allgem. Ztg. f. Bierbrau. u. Malzfabr. 73, 57.**

Am billigsten reinigt man Brauereiabwässer auf chemischem Wege durch Kalk, beseitigt werden sie am zweckmäßigsten und wirksamsten durch Landberieselung oder durch die von **Frankland** eingeführte intermittierende Bodenfiltration. Daneben kommen noch die biologische Reinigung, das Colacitverfahren, die Methode von **Hoyermann-Wellensieck** mittels Humussäuren und schließlich das Kolloidtonreinigungsverfahren von **P. Rohland** in Betracht. **(A. Splittgerber, Das Wasser 12, 39.)**

Über Abwasserpilze und die biologische Abwasserreinigung mit Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Brauerei durch Berieselung, die intermittierende Bodenfiltration, das Füll- und das Tropfverfahren siehe **H. Zikes, Allgem. Ztg. f. Bierbrau. u. Malzfabr. 42, 135, 145 u. 157.**

Über Stärkefabrikationsabwässer und die Resultate der Reinigungsversuche siehe die Angaben von **H. Schreib** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 167.** Vgl. **J. Halmi,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 163:** Abwässer der Kartoffelstärkefabriken in Ungarn, ihre schädliche Wirkung und ihre Reinigung.

Die Abwässer aus Brennereien, Brauereien und Gerbereien lassen sich chemisch durch Behandlung mit Kalk und Tonerdesulfat nur schwer reinigen, es muß sich daher an die chemische Behandlung unbedingt die bakteriologische Filtration der ausgefaulten Flüssigkeit anschließen.

Zur Verwertung von Hefewaschwasser klärt man es durch Zusatz von Kalk, oder man leitet einen kräftigen elektrischen Strom durch die Flüssigkeit, unter dessen Einfluß sich ein Niederschlag von wertvollen Düngestoffen bilden soll. **(D. R. P. 60 350 und 60 372.)**

Über die Reinigung der meist stark verunreinigten Molkereiabwässer mit Kalk und Ferrosulfat und dann biologisch evtl. in einer Zentralstation siehe **E. Rolants,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1438.**

Über die Reinigung der Molkereiabwässer siehe auch die Abhandlung von **Hoyer** in **Molkereiztg. 1921, 575.**

Die Molkereiabwässer, die zu ihrer Zersetzung viel längere Zeit nötig haben als städtische Abwässer, können auch nach dem Faulverfahren gereinigt werden. **(J. Ten Broeck Bowles, J. Ind. Eng. Chem. 8, 400.)**

637. Erz- und Metallverarbeitungs-, Kokereiabwässer.

In **Das Wasser 16, 213 u. 226** bespricht **Cl. Delkeskamp** die Aufarbeitung der Abwässer aus Beizereien, Drahtziehereien, Zinn-, Zink- und Kupferhütten, Silberfabriken, Messinggießereien und ähnlicher Werke und gibt Anweisungen zur Rückgewinnung der wertvollen Bestandteile. Vgl. **Bd. I [211].**

Zur Wiedergewinnung der Salze und zur gleichzeitigen Reinigung der Abwässer aus Drahtziehereien und Metallfabriken bringt man das zu filtrierende Wasser in großen Bassins mit Kalkmilch zusammen, die sofortige Gerinnung der Salzlösung (Eisenhydroxydgel) herbeiführt. An der Stelle nun, wo der Niederschlag im Kalküberschuß zu schwinden beginnt, setzt man Eisenvitriol zu, und ehe das Wasser die Sandfilter erreicht, kommt Kupfersalz in die Flüssigkeit, das in Verbindung mit dem überschüssigen Kalk keimtötend wirkt. Nach der Filtration ist so behandeltes Wasser zum Wiedergebrauch geeignet. Die Methode der Abwasserreinigung mit Kalk, Eisen und Kupfersalzen eignet sich auch zur Reinigung von Schlachthausabwässern. **(Seifenfabr. 1907, 783.)**

Zur Entsäuerung sauerer Grubenwässer empfiehlt **W. Salomon** die schwefelsauren Wässer durch locker aufgeschüttete Abfallbraunkohlen rieseln zu lassen, so daß die Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff reduziert wird. **(Braunkohle 1917, 205.)**

In den Erzaufbereitungsabwässern lassen sich die feinsten, im Wasser schwebenden Schlammteilchen durch einen Zusatz von Alaun oder Kaliendlauge (Chlormagnesiumlauge) mit Erfolg niederschlagen. Statt der Kaliendlauge kann man auch mit nicht viel weniger gutem Erfolge die aus den in der Grube zum Versatz gelangenden Chlorkalirückständen absickernde Lauge verwenden. Von verdünnten Säuren wurde mit Schwefelsäure der beste Erfolg erzielt. Näheres, besonders über die Aufarbeitung der Bleierzabwässer, bringt **J. Nikolai** in **Metall und Erz 12, 135 u. 155.**

Die Pochtrüben der Bergwerke (im Harz) wirken durch ihren Gehalt an Spuren von Arsen sehr schädlich auf die umliegende Vegetation, so daß Vergiftungen der Haustiere vorkamen. Als Gegenmaßregel wird Kalkzufuhr für die gefährdet gelegenen Wiesen empfohlen, wodurch das Arsen wasserlöslich wird. Den Tieren wird zweckmäßig frisch gefälltes Eisenhydroxyd verabreicht. **(P. Ehrenberg und K. Schultze, Zentralbl. f. Agrikult. u. Chem. 49, 286.)**

Die Kläranlage für die Spülversatztrübe in der Ferdinandgrube bei Kattowitz beschreibt **E. Steuer, Glückauf 51, 340.**

Die Klärung und Reinigung der Abwässer von Hochofenwerken, Kokereien und deren Nebenbetrieben beschreibt **Cl. Delkeskamp** in **Das Wasser 16, 187** u. **199.**

Über die Zusammensetzung und Beseitigung der Steinkohlengrubenabwässer siehe **J. König, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 389.**

Zur Reinigung von Abwässern der Kokereibetriebe verwendet man Koks- oder Kohlenfilter, wobei zu gleicher Zeit Öl und Ammoniak gewonnen und das die Ofenwände angreifende Kochsalz aus der gewaschenen Kohle entfernt wird. **(D. R. P. Anm. K. 52 186, Kl. 85 c.)**

Zur Verwertung der Abwässer der Kokereinebenproduktengewinnung verwendet man sie als Waschmaterial in der Kohlenwäsche. **(D. R. P. Anm. H. 58 346, Kl. 1 a.)**

Die Kaliabwäser wurden im IV. Bd. aufgenommen.

638. Leuchtgas-, Erdöl-, Sprengstoffabriksabwässer.

Die nach Aufarbeitung des Gaswassers auf Ammoniak oder Ammoniaksalze zurückbleibende braune, alkalische, übelriechende Flüssigkeit kann wegen ihres großen Gehaltes an schädlichen Schwefelverbindungen, sauren und basischen Teerbestandteilen und wegen ihrer Härte nicht in die Flußläufe abgelassen, sondern muß nach verschiedenen Verfahren einer Vorreinigung unterzogen werden. Nach **H. M. Wilson** ist das biologische, von **G. Fowler** angegebene Verfahren dieser Abwässerreinigung zu teuer, und man behilft sich daher auf Zechenkokereien in einfacher Weise durch Aufspritzen der Brühe auf brennende Löschhalden oder benützt sie zum Koksablöschen, wenn man sie nicht eindampft oder in der ganzen Anlage durch Ammoniaksulfatgewinnung nach dem direkten Verfahren dafür sorgt, daß überhaupt nur geringe Mengen dieser Abwässer anfallen. Die bei dem direkten Verfahren, z. B. von **Otto-Hilgenstock,** resultierenden Kondensate der Nachkühlung (hinter dem Sättiger) sind überdies durchaus harmlos. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 98.)** — Vgl. auch **D. R. P. 333 703 [633].**

Die bei den Mineralölraffinerien abfallenden Abwässer entstehen bei der Kondensation der verschiedenen Erdölfraktionen nach evtl. Luftkühlung durch Wasser, ferner beim Waschen der chemisch mit Schwefelsäure bzw. Laugen gereinigten Destillate, weiter beim Betriebe der Maschinen und bei der Reinigung der verschiedenen Gefäße. Die während der Destillation aus dem Rohöl abgeschiedenen wässerigen Flüssigkeiten können nach der Filtration direkt in die öffentlichen Wasserläufe übergeleitet werden. Oder es sind Raffinationswässer, die zuerst entharzt und neutralisiert werden müssen, worauf sie nach Passierung einer Klär- und Filteranlage aus einem gemeinsamen Sammelteich in die Flußläufe gehen können. Sauere und Laugenwaschwässer bringt man zur gegenseitigen Neutralisation, setzt dann zur Erzielung sauerer Reaktion Abfallsäure zu, zersetzt die Erdölseifen durch Einleiten von Dampf, schöpft die Ölschicht ab und entläßt das Wasser, wenn es keine sichtbaren Mengen Mineralöl mehr enthält, mit alkalischer Reaktion in die Kläranlage. **(M. Wielezynski, Petroleum 1910, 1237.)**

Nach **E. Donath** werden die am meisten verunreinigten sauren und alkalischen Waschwässer am besten durch eingeleiteten Dampf entemulgiert, so daß man das saure Unterwasser von den oben schwimmenden teerigen Verharzungsprodukten ablassen und mit Kalkmilch, die den Vorteil hat, freie Fettsäuren zu binden, neutralisieren kann. Bei der Neutralisation mit porösem Kalkstein ergibt sich der Vorteil, daß die abfließenden Abwässer keinen Kalk ausscheiden und eine Sedimentation des Kalkniederschlages in der Kläranlage sich erübrigt. **(E. Donath, Österr. Chem.-Ztg. 1906, 5.)**

Die Fischgifte der Erdölfabrikationsabwässer sind vor allem die Grenzkohlenwasserstoffe C_5H_{12} bis C_8H_{18}, die Naphthene C_6H_{12} bis C_8H_{16}, geringe Mengen flüchtiger Säuren und Phenole, besonders aber die Naphthensäuren, die schon in Verdünnungen 1 : 50 000 bis 1 : 333 000 tödlich wirken, während die Schädlichkeit der Kohlenwasserstoffe bis zum Siedepunkt von 120° erst bei den Verdünnungen 1 : 3000 bis 1 : 5000 beginnt. Es ergibt sich aus diesen von **Kupzis** stammenden Angaben, wie notwendig es ist, Erdölabwässer von jenen Stoffen so vollständig wie möglich zu befreien. **(Pharm. Zentrh. 43, 217.)**

Über die Beseitigung der Abwässer aus Sprengstoffabriken und Metallwerken siehe die Angaben von **H. Stooff, Chem.-Ztg. 44, 597** u. **601.**

Nach dem Liebig-Verfahren der Chloratdarstellung **(Bd. IV [266])** enthalten die Abwässer 300 kg $CaCl_2$ in 1 cbm und nebenbei 6—8—10 kg Kaliumchlorat. Die mitgeführten Schlämme der Abwässer enthalten Sand, Ton oder kohlensaueren Kalk, sind gewöhnlich frei von Hypochloriten und freiem Chlor. Auch die der Vorflut überlassenen Abwässer müssen frei von ungebundenem Chlor und Hypochloriten sein, wenn man sie (am zweckmäßigsten auf $CaCl_2$) verarbeitet. **(K. Thumm, Zeitschr. f. angew. Chem. 1922, 433.)**

639. Anhang: Küchenabfall- und Müllverwertung.

Koschmieder, H., Die Müllbeseitigung. Hannover 1907.

Der Abfall einer großen Stadt wie Neuyork enthält etwa 47,5% Haushaltasche, 18% Dampfkesselasche, 18% Straßenkehricht, 6% Schutt und 10% Unrat. **(E. G. Very,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1801.)**

Eine Einrichtung zur Umwandlung von Abfallstoffen aus Haushaltungen in pulverförmige Düngemittel, wobei Handarbeit fast völlig vermieden wird, ist in **D. R. P. 212 856** beschrieben.

Die Verwertung von Küchenabfällen durch Vortrocknung am Erzeugungsorte unter Verwendung der Abwärme z. B. von Zentralheizungsanlagen und die Weiterverarbeitung der auf diese Weise lager- und transportfähig gemachten Abfälle in geeigneten Zentralen, ist in **D. R. P. 295 985** beschrieben.

Allgemeine Richtlinien zur Beseitigung des städtischen Mülls und spezielle Angaben über die Verwertung der Müllprodukte bringt **S. Kapff** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1160.**

Über die Müllverbrennung siehe die Arbeiten von **P. Wollenhaupt** und **B. Schapira** in **Gesundheitsing. 1917, 86** bzw. **Prometheus 1917, 472.**

Über den Stand der Müllverbrennung und Müllverwertung im Jahre 1915, besonders zur Herstellung haltbarer und säurebeständiger Kunststeine aus Müllstaub und -asche und Braunkohlenasche, die brikettiert und in einem Schachtofen unter Zusatz von Koks und Kalk gebrannt werden, siehe **E. H. Steck, Feuerungstechnik 3, 281.** Speziell brikettiert man z. B. die abgesiebten feinen Aschenbestandteile des Mülls für sich und schmilzt aus diesen Briketts reduktiv im Schachtofen das Eisen nieder, während die flüssige Schlackenmasse zu Formlingen vergossen wird. **(D. R. P. 263 445.)** Vgl. auch: Verarbeitung von Müll mit einem großen Prozentsatz von Braunkohlenasche auf Leichtsteine durch Bindung der bei der Verbrennung entstehenden Flugasche durch Zement, Kalk und Wasser. **(D. R. P. 263 610.)**

Zur Verwertung von Müll und Herstellung von filz- oder watteartigen Produkten, die als Wärmeisoliermasse für Dampf- und Wasserleitungsrohre oder, ähnlich wie die Schlackenwolle, für Zwecke der Papier- und Wattefabrikation dienen können, zerstäubt man die beim Niederschmelzen der feinen Aschenbestandteile des Mülls sich ergebende leichtfließende Silicatschmelze in bekannter Weise durch einen Dampf- oder Heißluftstrom. **(D. R. P. 295 459.)** — Vgl. **Bd. I [662].**

Ein Entgasungsverfahren minderwertiger Brennstoffe, namentlich von Müll, beschreibt **E. Wolff** in **Chem.-Ztg. 1922, 1057.**

Über den Müll als Energieträger und die restlose Müllverwertung nach dem System „Suho" siehe die Angaben in der **Zeitschr. Städtereinigung 1921, 106** bzw. **142** u. **148.** Vgl. **ebd. 1922, 141.**

Über die Spiritusgewinnung aus städtischen Abfällen siehe auch **A. P. 1 114 017.**

Die Beseitigung und Verwertung des Hausmülles der Großstädte beschreibt **Behrends** in **Brennst. u. Wärmewirtsch. 1920, 18.**

S. a. **Bd. I [667] u. Bd. IV [208], [214].**

Schädlingsvertilgung.

Chemikalien.

640. Literatur und Allgemeines. — Giftbefestigung.

Hollerung, M., Die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten. Berlin 1914. — Hellrung, M., Handbuch der chemischen Mittel gegen Pflanzenkrankheiten. Berlin 1898. — Andés, L. E., Die Vertilgung von Ungeziefer und Unkraut. Wien und Leipzig 1910. — Andresen, Die Vertilgung schädlicher Tiere und Pflanzen. — Junge, E., Die Geheimmittelfrage in ihrer Bedeutung für den Pflanzenschutz (Pflanzenschädlingsbekämpfung). Wiesbaden 1912. — Wilhelmi, J., Die Bekämpfung der gesundheitlichen und wirtschaftlichen Schädlinge. Berlin 1921.

In **Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, 533** findet sich eine Abhandlung von **E. Molz** über chemische Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen landwirtschaftlicher Kulturpflanzen.

Eine zusammenfassende Arbeit über die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenschädlinge veröffentlicht **A. Kölliker** in **Chem.-Ztg. 1921, 460.**

Näheres über die Bedingungen der Schädlingsbekämpfung (Demalfektion) im Vergleich zur Desinfektion bringt **J. Wilhelmi** in **„Die Städtereinigung" 1921, 157.** — Vgl. **[557].**

Eine Zusammenstellung chemischer Mittel zur Vertilgung von Pflanzenschädlingen bringt **Daude** in **Blätter für Rübenbau 1917, 117.**

In einem in **Seifens.-Ztg. 1912, 502** wiedergegebenen, von **M. Schwarz** verfaßten Flugblatt der Deutschen biologischen Anstalt für Land- und Forstwirtschaft findet sich eine größere Zahl von Vorschriften zur Herstellung von Vertilgungsmitteln für tierische Schädlinge.

Über neue Erfahrungen auf dem Gebiete der Schädlingsbekämpfung allgemein berichtet **Zschokke** auf jenem mit giftigen Gasen **A. Hase** in **D. landw. Ges. 1921, 456** bzw. **457.**

Die chemischen Mittel im Kampfe gegen Parasiten von Mensch, Tier und Pflanze besprach **A. Freymuth** auf der **Hundertjahrf. d. Naturforsch. u. Ärzte, Leipzig 1922.**

Über Schädlingsbekämpfung siehe auch die Vorträge, die fallweise in der Gesellschaft für angewandte Entomologie in München gehalten werden.

Die Vertilgungsmittel werden angewandt gegen Parasiten des Menschen und der Haustiere, Ungeziefer des Körpers und der Wohnung, gegen Nage- und Raubtiere und gegen pflanzliche und tierische Lebewesen, die dem Acker und Getreide schaden und durch deren Auftreten jährlich ungeheure Geldwerte verlorengehen.

Die Vertilgungsmittel müssen gut wirken, dürfen den Kulturpflanzen, Tieren und Menschen nicht schaden, müssen leicht anwendbar, billig und haltbar sein. Es werden mechanische, chemische und neuerdings auch biologische Verfahren angewandt, z. B. Bakterienkulturen. Als chemische Mittel gegen niedere Pilze dienen vor allem Kupfersalze, zumeist Kupfervitriol, z. B. als Saatgutbeize und im Weinbau gegen Peronospera. Neben dem Kupfervitriol verwendet man überhaupt oder dann, wenn es sich um Saatgutbeize handelt, Formaldehyd, da Kupfer oft die Keimfähigkeit herabsetzt.

Schwefel und Schwefelverbindungen, z. B. Schwefelwasserstoff, -kohlenstoff oder -kalkbrühe, sind wertvoll im Weinbau gegen Pilze, z. B. Oidium, gegen allerlei Pflanzenschädlinge und Wohnungsungeziefer.

Die Produkte der Stein- und Holzkohlendestillation, z. B. die Teeröle (Carbolineum), dienen ebenfalls als wichtige Vertilgungsmittel.

Nicotin in Form von Tabaklauge ist ein gutes Mittel gegen Insekten, Heu- und Sauerwurm.

Hervorhebenswert ist, daß manche schädliche Insekten, z. B. die Motte oder der Brotkäfer, fortgesetzt recht erhebliche Mengen Strychnin aufzunehmen und unverändert wieder abzuscheiden vermögen, ohne daß sie zugrunde gehen. **(A. Juckenack und C. Griebel, Zeitschr. f. Unter. d. Nahr.- u. Genußm. 1910, 571.)**

Arsen als Arsenik, Schweinfurter Grün usw. tötet Insekten und wird deshalb zum Einstreuen in Tierbälge benutzt **[585]**; neben Phosphor dient es als Mäuse- und Rattengift.

Die Verwendung des stark giftigen Arsens und Nicotins kann Bedenken erregen, ebenso wie die Räucherung mit Blausäure, die man in neuerer Zeit als äußerst wirksames Mittel verwendet.

Pflanzenschutz- und Parasitenvertilgungsmittel enthalten schließlich auch häufig Metallsalze des Silbers, Quecksilbers, Aluminiums usw. und flüchtige Stoffe, wie Benzin, Naphthalin, Anisol usw. In der praktischen Anwendung arbeitet man mit trockenen Pulvern (Insekten-, Staubpulver), mit flüssigen Präparaten (Bespritzen gefährteter Pflanzen) oder mit Gasen (Blausäure). In den beiden ersten Fällen mischt man die wirksamen Stoffe häufig mit klebrigen Substanzen, um das Haften an den befallenen Teilen zu begünstigen.

Zur dauernden Befestigung von Insektenvertilgungsmitteln auf Pflanzen vermischt man die Präparate nach **F. P. 455 069** mit Leim und Natriumbichromat und setzt die bestrichene Stelle dem Lichte aus.

Trocken verstäubbare Schädlings- und Pilzbekämpfungsmittel, die auch an wachshaltigen Blattoberflächen oder Geflügelfedern und anderen durch Flüssigkeiten nicht benetzbaren Gegenständen gut haften, erhält man durch Vermischen von sehr feinem, trockenem Braunkohlenstaub mit Lösungen oder Emulsionen bekannter Bekämpfungsmittel. **(D. R. P. 219 752.)**

Zur Erhöhung der Benetzungsfähigkeit wässeriger Vertilgungslösungen setzt man ihnen Lösungen von Schwefel in Pyridin zu und erhält so Präparate, die sich auch für die veterinäre Praxis eignen. **(D. R. P. 323 925.)**

641. Blausäureräucherung.

Die Anwendung von Blausäuredämpfen zur Ungeziefervernichtung, besonders im Kampf gegen die Mehlmotte, beschreiben **O. Ball** in **Umschau 1917, 808** und **W. Frickhinger** in **Prometheus 1917, 745.**

Über die Technik der Vergasung mit Cyanwasserstoff, die Ausführung in einem zweistöckigen Gebäude, in einer ganzen Villa, in einer Miethauswohnung und in Eisenbetonbauten, auch in so ungünstigen Objekten wie Zigeunerwohnungen und gepolsterten Eisenbahnwagen oder Schiffen siehe **E. v. Skramlik** bzw. **M. Hahn, Hygien. Rundsch. 1919, 781, 813 u. 818.**

Das Blausäure-Räucherungsverfahren hat sich in seiner durchgreifenden Wirkung sehr gut bewährt, doch wird es sich wegen seiner außerordentlichen Gefährlichkeit nicht einführen können, da die wenigsten Laien eine Vorstellung von der Giftigkeit des Cyanwasserstoffgases besitzen und deshalb großes Unheil angerichtet werden könnte.

Nach einer Notiz in **Chem.-Ztg. 1922, 159** läßt sich die Gefahr bei Anwendung der Blausäure als Vertilgungsmittel dadurch bis zu einem gewissen Grad beheben, daß man ihr starkriechende, leichtflüchtige Teeröle zusetzt, bei deren Feststellung durch den Geruch auch der Laie auf das Vorhandensein des Giftes in Räumen hingewiesen würde.

Nicht nur die Gefahr für Personen droht bei Anwendung des Blausäure-Räucherungsverfahrens, sondern es ist auch zu bedenken, daß die Ablaugen, die durch Absorption der Blausäure durch Oberflächenwasser entstehen, zu durchgreifendem Fischsterben führen können. Da ein bloßes Einfließenlassen dieser Abwässer in Gruben nicht zum Ziele führt bzw. Brunnen durch dieses Wasser vergiftet werden können, empfiehlt **J. Wilhelmi** die Wässer chemisch aufzuarbeiten, so daß die Blausäure an Stoffe gebunden wird und dadurch ihre Wirkung verliert. **(Hygien. Rundsch. 30, 97.)**

Es sei ferner hervorgehoben, daß die Blausäure bei der Durchgasung von verpackten, aufgestapelten Nahrungsmitteln zwar durch einfaches Stehenlassen der Lebensmittel an der Luft

verschwindet, in den inneren Teilen jedoch, namentlich in den Papierpackungen und Säcken, längere Zeit zurückgehalten wird, so daß vor Abgabe dieses Materiales an den Konsum entsprechend Vorsorge getroffen werden muß. **(J. Wille, Gesundheitsing. 43, 437.)**

Nach einer Feststellung von **A. Andrés** und **A. Müller** entwickelt sich aus auf warmem und trockenem Erdboden ausgegossener Cyannatriumlösung langsam aber stetig so viel Blausäure, daß Erdfloh und Kohlblattlaus ebenso die Blatt- und Schildläuse von Mistbeetpflanzen völlig vernichtet werden. Wenn man für Überdachung der Lösung sorgt, braucht man pro Quadratmeter Erdboden 2,5 l einer 0,5proz. Lösung, die bei einer Einwirkungsdauer von 45 Minuten und abendlicher Behandlung mittelgroße Pflanzen von Weißkraut und Wirsing nicht schädigt. **(Zeitschr. f. angew. Entomologie 6, 372.)**

Zur Herstellung von Massen, die Cyan und Cyanwasserstoff entwickeln, stellt man einen patronenähnlichen Preßkörper aus 87 Tl. Bariumnitrat und 32 Tl. Kohle her, die man in eine Metallhülle einfüllt. Nach dem Entzünden des Körpers streicht der nach der Umsetzung

$$8\,C + Ba(NO_3)_2 = 5\,CO + BaO + 3\,C + N_2$$

gebildete Stickstoff und das Kohlenoxydgas über den glühenden Restkörper, und es bildet sich C_2N_2-Dicyan, das an der Luft mit der bekannten purpurroten Flamme verbrennt. In abgeschlossenen Hohlräumen jedoch verbrennt nur ein Teil wegen des Mangels an Sauerstoff und der andere äußert die beabsichtigte Giftwirkung. Man kann auch eine Patrone aus 1 Tl. Aluminium, 2 Tl. Eisenpulver, 5 Tl. Bariumnitrat und 10% des Gesamtgewichtes Ammoniumoxalat in Patronenform bringen und erhält dann nach dem Entzünden entsprechend der Gleichung

$$2\,Al + 2\,Fe + Ba(NO_3)_2 = Al_2O_3 + 2\,FeO + BaO + 2\,N$$

Stickstoff und aus dem Ammoniumoxalat Oxamid, die in der Hitze unter Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ammoniak und Blausäure reagieren. **(D. R. P. 287 006.)**

Zur Erhöhung der Blausäurewirkung um das 3—4fache erniedrigt man den Sauerstoffgehalt der Luft des auszuräuchernden Raumes z. B. durch Holzkohlenfeuer, da erkannt wurde, daß die Blausäure ebenso wie die Kohlensäure den Erstickungstod der Schädlinge herbeiführt, der naturgemäß beschleunigt wird, wenn man die Bedingungen der natürlichen Atmung verschlechtert. **(C. Schierholz, Öster. Chem.-Ztg. 1921, 166.)**

642. Andere Räucherungspräparate. Trockenluft.

Der Blausäure an Giftwirkung auf verschiedene Insekten noch etwas überlegen ist nach Untersuchungen von **G. Bertrand** und **M. Rosenblatt** das Nitrochloroform. **(Zentr.-Bl. 1919, II, 626.)**

Ein Parasitenvertilgungsmittel besteht aus einer wässerigen Lösung von saurem Calciumformiat, das allmählich Ameisensäure abgibt, die dann im Entstehungszustande die vierfache keimtötende Wirkung der gewöhnlichen Ameisensäure zeigt, ohne jedoch so aggressiv zu wirken. **(D. R. P. 321 134.)**

Zur Entfernung und Tötung von Ungeziefer verwendet man das nicht brennbare indifferente, aromatisch riechende Acetylentetrachlorid (leicht erhaltbar nach **D. R. P. 154 657**) vom Siedepunkt 145°. **(D. R. P. 168 186.)**

In geschlossenen Räumen lassen sich Schädlinge aller Art durch Räuchern mit Aldehyddämpfen vertreiben, die man in einer von einem Platinzylinder umgebenen dochtlosen Lampe durch flammenlose Alkoholverbrennung erzeugt. **(Rittinghaus, Zeitschr. f. angew. Chem. 1920, I, 780.)**

Zur Vertilgung von Ungeziefer und zur Desinfektion verwendet man das Gasgemisch, das man durch Einwirkung der Elektrizität auf Schwefeldioxyd bei Gegenwart von feuchter Luft erhält. **(D. R. P. 173 701.)**

Zur Vertilgung von Schädlingen bedient man sich zündholzähnlicher Körper, deren Zündmasse aus zwei Pulvern besteht, von denen das eine aus Metallstaub und Schwefel geformt ist und das andere ähnlich zusammengesetzt ist wie Schwarzpulver. Als Bindemittel dient ein organischer, beim Verbrennen Wasserdampf und Säuren erzeugender Stoff. In den Brei werden die Hölzer eingetaucht, worauf man trocknet und Zündkörper erhält, die sich leicht und ungefährlich transportieren lassen und die giftigen und unangenehmen Gase erst nach dem Abbrennen entwickeln. Man verschmilzt z. B. 9 Tl. Aluminiumpulver mit 16 Tl. Schwefel, pulvert die erstarrte Schmelze und vermischt sie zu 3 Teilen mit 1 Teil des schwarzpulverähnlichen Gemisches aus 2 Tl. Kohlenpulver, 5 Tl. Schwefel und 40 Tl. Bariumnitrat. Das Gemenge wird mit Schellacklösung zu einem tunkbaren Brei verrührt, der den Zündkopf für die dicken Hölzer liefert. Beim Verbrennen entstehen Aluminiumsulfid, Kohlensäure und Schwefeldioxyd neben Wasserdampf. **(D. R. P. 271 174.)**

Ein anderes Vertilgungsmittel für Pflanzenschädlinge setzt sich zusammen aus Schwefel, Aluminium, Bariumnitrat und Kohle. Das Präparat wird entzündet und wirkt durch den giftigen Rauch, der bei seiner Verbrennung entsteht. Man mischt z. B. Aluminium oder Magnesium in äquivalenten Mengen innig mit Schwefel, formt das Gemenge (im Verhältnis 5 : 1) mit einem ohne Luftzufuhr leicht abbrennenden Zündgemisch (z. B. Kohle, mit einem Oxyd oder Nitrat und Kollodium) zu festen Körpern, die man im Gebrauchsfalle entzündet. Der nach

dem Verbrennen verbleibende Rest besteht aus den Schwefelverbindungen der genannten Metalle, die dann unter dem Einfluß des Regens und der Luftfeuchtigkeit Schwefelwasserstoff abgeben, der die Schädlinge vernichtet. **(D. R. P. 265 656.)** Nach dem Zusatzpatent vereinigt man unentmischbar Kohlenstoff und Schwefel in äquivalenten Mengen mit einem, ohne Luftzufuhr in exothermischer Reaktion reagierenden Gemenge von Metallpulver und Schwefel- oder Sauerstoffträgern und formt die Masse zu festen Körpern, die dann entzündet die vertilgend wirkenden Schwefelverbindungen der Metalloide entstehen lassen. Nach der Gleichung

$$(C + 2\,S) + (Fe + S) = CS_2(-25\ \text{Cal.}) + FeS\ (+24\ \text{Cal.})$$

vereinigt man also 26 g der verschmolzenen Mischung von Kohle und Schwefel mit 92 g der nach dem Äquivalentgewicht vereinigten Mengen von Eisenpulver und Schwefel und erhält so die 25 Cal. Bildungswärme für die 76 g CS_2. Von Aluminium statt Eisen sind dann etwa 25 g nötig, und es entsteht außer dem Schwefelkohlenstoff noch Aluminiumsulfid Al_2S_3, das sich dann in Schwefelwasserstoff und Tonerde zersetzt. **(D. R. P. 279 563.)** Nach dem weiteren Zusatzpatent gewinnt man Aluminium- oder Magnesium-Schwefelverbindungen, die mit Wasser reinen Schwefelwasserstoff entwickeln, wenn man zur Einleitung der Reaktion als Zündgemisch ein Gemenge von Schwermetallen (Eisen) mit Schwefel verwendet. **(D. R. P. 285 284.)**

Zur Vernichtung von Ungeziefer aller Art entzieht man ihm die zum Leben nötige Körperfeuchtigkeit durch Anwendung von möglichst trockener Luft, die man unter Druck in die Behälter einleitet, in denen sich die zu behandelnden Gegenstände befinden. **(D. R. P. 302 466.)**

Ein Verfahren zur Abtötung schädlicher Lebewesen in geschlossenen Räumen mit gleichzeitiger Desinfektion ist durch die Einführung speziell schwerer giftig wirkender Gase von der tiefsten Stelle des Raumes aus gekennzeichnet. **(D. R. P. 165 354.)**

643. Schwefelkohlenstoff (Schwefelallyl), Schwefel, Sulfitablauge.

Über den Schwefelkohlenstoff als Universalvertilgungsmittel liegen Angaben schon aus den fünfziger Jahren des vorigen Jahrhunderts vor. So wurde er z. B. zur Mottenbekämpfung erstmalig von **Varrentrap, Dingl. Journ. 182, 17** vorgeschlagen. Vgl. **Dingl. Journ. 182, 479**: Schwefelkohlenstoff zur Rattenvertilgung.

Zur Vertilgung von Wohnungsschädlingen und Wohnungsungeziefer eignet sich bei etwa 24stündiger Einwirkung der allerdings nicht besonders tief dringende Dampf des Schwefelkohlenstoffes. Er ist wirkungslos gegen Bakterien, schädigt Einrichtungsgegenstände nicht. Schwefelkohlenstoff ist auch das wirksame Prinzip des Handelsproduktes Verminal. **(F. W. Massur, Zentralbl. f. Bakteriolog. I, 84, 148.)**

Zur Bereitung von Schwefelkohlenstofflösungen von bekanntem Gehalt für antiseptische Zwecke und zur Insektenvertilgung schüttelt man eine mit Erdöl versetzte 150 g Seife und etwas Erdöl im Liter Wasser enthaltende Seifenlösung während einiger Minuten mit Schwefelkohlenstoff, der in der Menge von mehr als 200 g aufgenommen wird, und erhält so eine Emulsion, die auf Zusatz von Wasser den Schwefelkohlenstoff nicht abscheidet. **(Livache, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1884, 306.)**

Die Pflanzenschädlingsvertilgungsmittel mit flüssigen, flüchtigen Insekticidien (Schwefelkohlenstoff) können ferner mit Leimlösung oder leimartigen Substanzen in feste Form übergeführt und in dieser Form unmittelbar auf die zu behandelnden Pflanzen aufgebracht werden. Der Schwefelkohlenstoff vermag dann nur allmählich zu verdampfen und bleibt in dieser stets nur gering vorhandenen Menge auch in der Nähe des Weinstockes verbreitet. **(D. R. P. 283 311.)**

Zur Vertilgung von Nematoden bei Hackfrüchten begießt man die jungen Pflanzen während ihrer Entwicklungsperiode mit dem wässerigen Auszug schwefelallylhaltiger Pflanzen. **(D. R. P. 151 690.)**

Um den Schwefel zur Anwendung im Acker- und Weinbau in geeignete Form zu bringen, mischt man ihn nach **F. P. 459 534** mit Ochsengalle in bestimmten Verhältnissen. — Vgl. **Bd. IV [235]**.

Nach **F. P. 456 727** setzt sich ein anderes Pflanzenschutzmittel zusammen aus 75% Schwefel und 25% Zement mit Zusätzen von Schmierseife, Kresol, Kupfervitriol und Scheeleschem Grün.

Zur Bereitung eines Pilzvertilgungsmittels, das im Gemenge mit Bleiarseniat auch zur Vernichtung von Insekten dienen kann und mit Wasser eine milchige Flüssigkeit ergibt, die sich leicht auf Pflanzen zerstäuben läßt, verreibt man 50 Tl. rohen Schwefel und eine Lösung von 5 Tl. Leim (oder Saponin, Moos, Gummi arabicum, Tragantgummi oder einem anderen Kolloid) äußerst fein zu einer rahmartigen Masse, in der der Schwefel in so feiner Form vorliegt, daß er in der späteren wässerigen Suspension durch Schwefelsäure nicht gefällt wird. **(D. R. P. 273 761.)**

Zum Vertilgen von Pflanzenschädlingen verwendet man kolloidale Schwefellösungen, die man in der Weise herstellt, daß man molekulare Mengen von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd unter Vermeidung jedes Überschusses des letzteren Gases in Leimlösung einleitet, bis sich Schwefel abzuscheiden beginnt. Die in ihrem Gehalt durch Spindeln bestimmbaren Lösungen werden in einmaliger Bespritzung auf die Pflanzen gebracht, an denen sie gut haften und wegen

der feinen Verteilung des Schwefels zu rascher Oxydation neigen. **(D. R. P. 290 610.)** — Vgl. **Bd. IV [67]** und **[71]**.

Um die als Pilzbekämpfungsmittel wertvollen Polysulfide haltbar zu machen, dampft man ihre Lösung mit 3—15% Leim bis zum Festwerden ein. **(A. P. 1 338 678.)**

Beim Schwefeln von Pflanzenkulturen leitet man ein die Verbrennung behinderndes Gas, z. B. Kohlensäure oder Stickstoff, durch geschmolzenen Schwefel und führt den entsprechend der Schnelligkeit des Gasstromes mehr oder minder verdünnten Schwefeldampf in der gewünschten Richtung auf die zu schwefelnde Pflanze, wobei man auch die Unterseite der Blätter bequem behandeln kann. **(D. R. P. 290 240.)**

Zur Bereitung eines Schädlingvertilgungsmittels dampft man mit Kalkmilch neutralisierte Sulfitablauge auf 30° Bé ein, verknetet die Masse mit Kieselgur, preßt den Teig in Fäden oder Streifen, trocknet sie im Vakuum und vermischt das Mahlprodukt mit einer der verwendeten Kalkmenge äquivalenten Gewichtsmenge trockenem Bisulfat. Das trocken und vor Licht und Luftzutritt aufzubewahrende Pulver wird vor dem Gebrauch im Wasser gelöst. **(D. R. P. 336 579.)**

In **F. P. 525 967** wird vorgeschlagen, die Entwicklung schädlicher Bodenpilze, Insekten oder Unkräuter in der Weise zu verhindern, daß man im Boden auf biologischem Wege Schwefelsäure erzeugt. Dies geschieht mit Hilfe der Schwefelbakterien, deren Kultur man durch achtwöchiges Stehenlassen eines halb mit Wasser gesättigten, 20—32° warmen Gemenges von 45 Tl. Schwefel, 720 Tl. Ackerboden, 135 Tl. Mineralphosphat und je 0,18 Tl. Eisen- und Aluminiumsulfat erhält. Die mit gemahlenem Schwefel vermischte getrocknete Kultur bewirkt in feuchtem Boden die Bildung von Schwefelsäure. Vgl. **[235]**.

644. Chlorkalk, Gaskalk, Schwefelkalk.

Chlorkalk, auf Brettern ausgebreitet, vertreibt die Stechfliegen aus den Ställen vollständig; natürlich muß der Chlorkalk nach einiger Zeit wieder durch frischen ersetzt werden. Ratten und Mäuse meiden Orte, an denen Chlorkalk ausgebreitet ist. Kohlpflanzungen, Pflanzen überhaupt, werden von Ungeziefer aller Art, Erdflöhen, Raupen, Schmetterlingen nicht heimgesucht, wenn man sie mit einer Lösung von Chlorkalk in Wasser besprengt. Um die Raupen von Obstbäumen abzuhalten, umwickelt man den Stamm mit Werg, das vorher in einen Brei aus 1 Tl. Chlorkalk und $^1/_2$ Tl. Fett getaucht wurde. **(Dingl. Journ. 161, 240.)**

Über die ungünstigen Ergebnisse, die man mit Gasreinigungsmasse als Unkrautvertilger, Insektentöter und als Stickstoffdüngemittel erzielte, siehe **H. v. Feilitzen, Fühlings Landw. Ztg. 61, 285.**

Das als Insektenvertilgungsmittel im Boden empfohlene, aus 25—30% Naphthalin und 70—75% Gaskalk bestehende Vaporitpräparat, das, einige Zeit vor der Saat in den Boden gebracht, ein insektentötendes Gas entwickeln soll, ist nach **H. v. Feilitzen (Fühlings Landw. Ztg. 1911, 169)** in keiner Weise zu empfehlen, da es die gewünschte Wirkung nicht ausübt, wohl aber die Pflanzen schädigt. — Vgl. **Bd. IV [217]**.

Bei der Bildung der Schwefelkalkbrühe aus Kalk und Schwefel nach den Gleichungen

$$3\,Ca(OH)_2 + 10\,S = 2\,CaS_4 + CaS_2O_3 + 3\,H_2O;$$
$$CaS_4 + S = CaS_5;$$
$$CaS_2O_3 = CaSO_3 + S$$

entstehen das Tetrasulfid und Pentasulfid des Calciums, ferner Calciumthiosulfat und als dessen Zersetzungsprodukt das schwerlöslich ausgeschiedene Calciumsulfit. Letzteres entsteht in gegeringerer Menge bei kürzerer Kochzeit und schneller Abkühlung. Durch diesen von **H. V. Tartar** angegebenen Gang des Prozesses wird es möglich, aus der Analyse der käuflichen Schwefelkalkbrühe auf das bei der Fabrikation zugrunde gelegte Verhältnis von Kalk und Schwefel zu schließen, das sich durchschnittlich auf etwa 1 : 2,00 bis 1 : 2,08 stellt. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 147.)**

Die Wirkung des Kalkschwefels als Pilzvernichtungsmittel ist einzig und allein abhängig von seinem Gehalt an Thiosulfat und Sulfit, so daß die gesteigerte, pilztötende Eigenschaft der mit Bleiarseniat vermengten Kalkschwefelbrühen (Bildung von Arsensulfid und Thiosulfat neben Sulfit) auch aus der Vermehrung des Thiosulfates erklärbar ist. **(W. E. Ruth,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 491.)**

Nach **A. P. 1 374 951** bläst man die Kalkschwefellösung zur Gewinnung eines wasserlöslichen, die wirksamen Bestandteile in feinst verteilter Form enthaltenen Pulver als feinen Nebel in eine heiße Kammer, in der das Trockenprodukt zu Boden fällt, während die Dämpfe abgeleitet werden.

Eine zusammenfassende Arbeit über die Insektenvertilgungsmittel aus Kalk, Schwefel und Bleiarseniat veröffentlicht **W. E. Ruth** in **Chem.-Ztg. 1914, 429.**

Über die schädigende Wirkung der bei der Herstellung der Kalk-Schwefelbrühen entstehenden Dämpfe auf die Sehkraft siehe **J. R. Withrow,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 494.**

645. Metalle, Metalloide und ihre Verbindungen.

Nach **D. R. P. 218 032** erhält man ein Mittel zur Vertilgung von Pflanzenschädlingen durch Lösen von Chromrückständen in konzentrierter Schwefelsäure, evtl. unter Zusatz von 5—10%

Eisen-, Mangan-, Zink- oder Kupfersalzen und ebensoviel Melasse oder Zellstoffablauge, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Dann verdünnt man mit der 10—30fachen Menge Wasser, neutralisiert evtl. mit Kalk und verwendet die Lösung an Stelle der Bordelaiserbrühe. Der Hauptvorzug des Mittels ist seine dunkelgrüne Farbe, die gegenüber der hellgrünen der Bordelaiser Brühe einen besseren Schutz gegen das starke Sonnenlicht des Hochsommers bietet.

Als Pflanzenschutz- und Parasitenvertilgungsmittel versetzt man Alkali- oder Ammoniakseifen nach **D. R. P. 250 101** bei Gegenwart von Ammoniak mit Silbersalzen evtl. neben Kupfer- und Zinkverbindungen und erzielt so homogene Produkte, die mit Wasser beliebig mischbar sind und das wirksame Agens in feinstverteilter Form enthalten. Gegenüber den fettsaures Silber enthaltenden Vertilgungsmitteln haben die Präparate des vorliegenden Verfahrens den Vorzug besseren Haftens, da das sich verflüchtigende Ammoniak das unlösliche Silber auf den benetzten Stellen zurückläßt, und weiter den Vorteil, daß diese Lösungen nicht so leicht zum Absetzen neigen.

Ein Pflanzenschutzmittel erhält man durch Mischen eines inerten Stoffes, wie Kieselgur, Kaolin, Talkum oder Gips, unter evtl. Zusatz von kolloiden Klebmitteln, wie Leim, Gelatine, oder Casein, mit feingepulverten Metallen, wie Aluminium, Magnesium oder Zink. **(D. R. P. 311 883.)**

Zur Vertilgung von Pflanzen- und Hausschädlinge, ferner zur Förderung des Wachstums kranker Pflanzen, zur Erzielung schöner Belaubung und guter Entwicklung der Blüten und Früchte verwendet man Quecksilber in Dampfform bzw. impft z. B. einen Baumstamm in der Weise, daß man an den unteren 5—7 Ästen der Krone nahe am Stamm mit einem 3 mm-Bohrer von oben nach unten je ein Loch durch das Mark der Äste bohrt, das bei starken Ästen etwa 4—8 mm weit sein kann, dann 2—7 g Quecksilber einführt und das Loch mit Baumwachs luftdicht verstreicht. Die Wirksamkeit der Impfung äußert sich bei warmem Wetter schon in 5 bis 14 Tagen und dauert 1 Jahr und länger, wenn man besonders bei älteren und stark von Krankheit befallenen Bäumen mehrere Impfungen vollzieht. **(D. R. P. 278 448.)** — Vgl. **Bd. II [87].**

Um die vernichtende Wirkung kolloidaler Metalle auf Keime, Fermente und Toxine zu verstärken, verwendet man sie gemischt. Kolloides Kupfer und kolloides Quecksilber wirken im Gemenge wesentlich stärker als einzeln. Durch Zusatz scheinbar indifferenter Stoffe, wie kolloidales Mangandioxyd, wird die schädigende Wirkung der Mischung noch erhöht. **(D. R. P. 336 989.)**

Nach **A. P. 875 525** verwendet man zum Bespritzen von Obstbäumen ein Gemisch von 1 Tl. Kochsalz, 2,3 Tl. Quecksilbersulfid, 8 Tl. Sublimat, 0,7 Tl. Schwefel und 500—5000 Tl. Wasser.

Das Perocid **[657]** ist eine krümelige weißliche bis rosa Masse, die mindestens 45% Ceroxyd enthält, sich in Wasser zu einer sauren trüben Flüssigkeit löst und mit genügend Kalkmilch versetzt die Perocidbrühe liefert, deren Wirksamkeit etwa 50—66% der Kupferkalkbrühe beträgt. Beim falschen Mehltau des Weinstocks, der Schorfkrankheit des Kernobstes, der Blattfleckenkrankheit der Tomaten und gegen die Kieferschütte wurde die Brühe als Ersatz der Bordeauxbrühe mit Erfolg verwendet. **(O. Appel, Apoth.-Ztg. 1917, 275.)**

Das zu Vertilgungszwecken in neuerer Zeit viel verwandte Kieselfluornatrium **[559]**, **[576]**, **[664]** wirkt, wie **F. Riechen** in **Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1922, 93** mitteilt, als Ätzgift, das in dem zitierten Falle den Tod zur Folge hat.

Zur Bereitung eines streich- oder stäubbaren Pflanzenschutzmittels gegen parasitäre Krankheiten löscht man ein Gemenge von gebranntem Kalk und Antimonglanz mit Wasser ab. Der erhaltene Brei, der zum Gebrauch verdünnt werden muß, stellt nach evtl. Weitermahlung das Handelsprodukt dar. **(D. R. P. 320 920.)**

Zur Verhütung der Pilzbildung, namentlich als Abwehrmittel gegen Penicillium glaucum, versprüht man nach einem amerikanischen Verfahren auf die Pflanzen Lösungen von Calciumthioarsenat, das aus frisch gefälltem Arsentrisulfid mittels Calciumhydrosulfides erzeugt wird. Nach **S. H. Katz** und **P. D. Buckminster** eignet sich dieses Präparat wie die meisten arsenhaltigen Vertilgungsmittel jedoch nur für wenig empfindliche Pflanzen, da die Versuche bei Apfelbäumen eine erhebliche Schädigung des Baumes ergaben. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 105.)**

Nach **D. R. P. 243 252** löst man zur Herstellung arsenhaltiger Spritzbrühen, die den wirksamen Bestandteil nicht in grober, sondern in kolloidaler Form ausscheiden, 5 kg Schweinfurter Grün in 15 kg Ammoniak vom spez. Gewicht 0,91 und versetzt mit einer Lösung von 5 kg Dextrin in 5 kg Wasser. Die ausgefällten Stoffe bleiben auf diese Weise längere Zeit in Suspension ohne abzusetzen.

Zur Herstellung eines Mittels zur Vertilgung von Pflanzenschädlingen mischt man 1 Tl. Schweinfurtergrün oder eine andere Kupfer-Arsenverbindung unter mäßiger Erwärmung so lange mit 4 Tl. festem Ammoniumcarbonat, bis die Mischung eine blaue Farbe angenommen hat. Das durch Bildung einer festen Kupferoxydammoniakverbindung entstandene Präparat löst sich leicht in Wasser zu einer tiefblauen, haltbaren Lösung, es ist in sehr gut verschlossenen Behältern auch in fester Form gut haltbar und äußert seine Wirkung beim Ausspritzen in der Luft in der Weise, daß sich unlösliches Schweinfurtergrün in sehr fein verteilter Form ausscheidet. **(D. R. P. 278 571.)**

Um die Vertilgungszwecken dienenden Kupferarsenverbindungen, besonders Schweinfurtergrün, wasserlöslich zu machen, mischt man sie mit Leim oder Eiweißkörpern und Ätzalkalien oder Ätzerdalkalien und erwärmt die Mischung mit Wasser bis die Lösung sich blau

färbt bzw. bringt die geeigneten Mischungen in fester Form in den Handel und vermischt dann diese Pulver erst vor der Verwendung mit Wasser, wodurch Ammoniak entwickelt wird und schon in der Kälte eine langsame Bildung von Glycin eintritt, das sich als ausgezeichnetes Lösungsmittel für jene Kupferarsenverbindungen erwiesen hat. **(D. R. P. 281 752.)**

Nach **F. P. 454 144** vermischt man zur Herstellung eines Vertilgungsmittels für Pflanzenschädlinge 4 Tl. Naphthalin, 1,5 Tl. Schweinfurtergrün und 5 Tl. Aschenbrandgemisch, das aus 88% Schwefel und 12% Kupfervitriol besteht. Die Schwefel-Kupferbrühe ist nur wirksam, wenn das innige Gemisch von Schwefelblumen und Kupfersulfatpulver genügend fein zerkleinert ist. **(P. Carles,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 534.)**

Zur elektrolytischen Herstellung eines Gemisches von basischem und saurem Bleiarseniat, das als Insektenvertilgungsmittel von Wert ist, elektrolysiert man 1—2% Natriumchloratlösung bei Gegenwart von 0,05proz. Arsensäure mit der Stromstärke von 1,2—1,9 Amp. (Ref. in **Chem.-Ztg. Rep. 1922, 246.)**

Nach **A. P. 1 427 049** fällt man Bleiarseniat aus einer basischen Lösung, die 10 Tl. 70proz. Essigsäure, 1 Tl. 40grädige Salpetersäure und 39 Tl. Bleiglätte enthält, mit 58—60proz. Arsensäure.

Auch durch Neutralisation des Gemisches einer Bleiverbindung mit überschüssiger Arsensäure und Ätzkalk erhält man ein Insektenvertilgungsmittel. Zu demselben Zwecke eignet sich auch das aus Arsensäure und überschüssigem Magnesiumhydroxyd herstellbare Magnesiumarseniat. **(A. P. 1 417 232** und **1 420 978.)**

Vor der Verwendung von Spritzlösungen, die arsensaures Blei enthalten, nach der Blütezeit des Weines, wird in einem Referat in **Pharm. Zentrh. 1912, 641** gewarnt, da sich die Rappen und Beeren als bleiarseniathaltig erwiesen, wenn man die Lösungen nach der Blüte auf die Weinstöcke versprühte, während bei Anwendung der Lösung vor der Blüte die Trauben keinen Gehalt an Metallsalzen zeigten. Die Lösung, vor der Blüte aufgebracht, bestand aus 200 g arsensaurem Natrium und 60 g Bleiacetat in 1 hl Wasser, während die nach der Blüte aufgespritzte Brühe 800 g Natriumarseniat und 900 g Bleiacetat im Hektoliter Wasser enthielt.

646. Kupferkalk-(Bordeaux-)brühe und -ersatz.

Scherpe, Die Kupferkalkbrühe, ihre Bereitung, Anwendung und ihre Ersatzmittel. Flugblatt Nr. 52 der biologischen Anstalt. Berlin.

Die zuerst von **Millardet** 1883 gegen Pilzkrankheiten empfohlene Bordeaux- oder Kupferkalkbrühe, durchschnittlich bestehend aus einer 2proz. wässerigen Kupfervitriollösung und der zur Umsetzung der nötigen Menge Kalk, ist die Hauptwaffe des Winzers gegen die Peronospora, den falschen Meltau **[657]**. Die Bordelaiser Brühe ist aber auch gegen zahlreiche andere Pflanzenkrankheiten verwendbar, so daß ihre Anwendung Allgemeingut der Landwirtschaft geworden ist. Ihre Herstellung absorbiert einen großen Teil der gesamten Erzeugung des Kupfervitriols und verursacht dadurch unersetzbare Kupferverluste, mit denen man sich abfinden muß, solange ein gleichwirksamer Ersatz fehlt.

Die in der Bordeauxbrühe vorhandenen Verbindungen von Kalk und Kupfersulfat hängen in ihrer Zusammensetzung von der verwendeten Kalkmenge ab und können in den Formeln

1. $4\,CuO \cdot SO_3 \cdot 0{,}06\,CaSO_4$, 3. $10\,CuO \cdot SO_3 \cdot 1{,}3\,CaSO_4$, 5. $10\,CuO \cdot SO_3 \cdot 10\,CaO \cdot SO_3$,
2. $5\,CuO \cdot SO_3 \cdot 0{,}25\,CaSO_4$, 4. $10\,CuO \cdot SO_3 \cdot 4{,}0\,CaO \cdot SO_3$, 6. $CuO \cdot 3\,CaO$

ihren Ausdruck finden. In den meisten Fällen dürfte die in 4. dargestellte Verbindung vorliegen. Die Wirkung der Brühe scheint von dem durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die basischen Sulfate entstehenden normalen Kupfersulfat abzuhängen, jedenfalls beginnt sie erst nach Verlauf einer gewissen Zeit, da das basische Kalksulfat sich auflösen muß, ehe das normale Kupfersulfat entsteht. Das in der Wirkung stärkste Präparat erhält man soviel Kalk als zur Bindung von $4\,CuO \cdot SO_3$ nötig ist, da dann die Gipsbildung sehr gering ist. Man erhält $4\,CuO \cdot SO_3 \cdot 0{,}06\,CaSO_4$ aus 1 g kryst. $CuSO_4$ und 134 ccm Kalkwasser. **(S. U. Pickering,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1610.)**

Reine Kupfersulfatlösung wäre der Bordeauxbrühe vorzuziehen, weil sich die Lösung leicht bereiten läßt und der die Apparate leicht verstopfende Kalk, im Übermaß angewendet, schädlich wirkt. Andererseits hinterläßt der Kalk jedoch sichtbare Spuren auf den Blättern, so daß sein Vorhandensein unumgänglich nötig ist, um beim Besprengen tatsächlich jedes Blatt und jede Rebe zu treffen.

Vorteilhaft setzt man den Kupferkalkbrühen zur Erzielung besserer Netzfähigkeit und zwecks besseren Haftens auf den Trauben Casein zu. Die Löslichkeit des Kupfers wird dadurch nicht verringert. Noch zweckmäßiger ist eine Mischung von Casein und ätzendem oder kohlensaurem Alkali. **(D. R. P. 318 710.)**

Man kann auch Soda-Kupferbrühen verwenden, doch soll der Zusatz von Soda zur Kupferbrühe, um das Verbrennen der Blätter besonders beim Bespritzen von unten zu verhindern, nicht übermäßig groß sein. Man arbeitet am besten mit einer 1proz. Lösung, die gleiche Teile Kupfervitriol und Krystallsoda enthält. **(P. Kulisch,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 415.)**

Zur Herstellung eines Vertilgungsmittels zum Töten von Pilzen auf Kulturpflanzen aller Art versetzt man eine Lösung von Calciumcyanamid mit der äquivalenten Menge eines Kupfer-

salzes und erhält so, wenn letzteres im Überschuß angewendet wird, neben dem entsprechenden Calciumsalz einen flockigen, braunschwarzen, leichten Niederschlag von Kupfercyanamid und in Lösung weiter noch ein lösliches Kupfersalz. Die Flüssigkeit wird nach Art der Bordelaiser Brühe verwendet. **(D. R. P. 207 726.)**

Zur Herstellung eines kupferhaltigen Pflanzenschutzmittels fällt man 46grädige Kupferchloridlösung mit wenig überschüssiger Kalkmilch, die 15% Calciumhydroxyd enthält. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag hat die Zusammensetzung: $CaCl_2 \cdot 3\,CaO \cdot H_2O$. **(A. P. 1 362 172.)**

Nach **Ph. Malvezin** besitzt besonders das Dimethanalkupferdisulfit

$$H \cdot CH\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown SO_3\end{matrix} \cdot Cu \cdot \begin{matrix}OH\diagdown \\ SO_3\diagup\end{matrix}CH \cdot H\,,$$

das man in Form einer 15proz. wässerigen Lösung erhält, wenn man eine kupferhydrat- oder -carbonathaltige Formaldehydlösung mit Schwefligsäureanhydrid behandelt, stark keimtötende Wirkung und eignet sich daher als Mittel gegen Infektionskrankheiten der Pflanzen. Die tiefblaue sirupartige Flüssigkeit, die ausgeschiedenes Kupferhydrat enthält, soll an Stelle der üblichen kupferhaltigen Vertilgungsmittel Verwendung finden. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1781.)**

Zur Herstellung eines staubförmigen Schädlingsvertilgungsmittels bereitet man das Kupfer-Kalkpulver in der Weise, daß man dem Kalk beim Löschen Paraffin, Ceresin oder Wachs zusetzt und das fertige Kupferkalkpulver mit Dextrin vermengt. Der Staub verbreitet sich vermöge des Paraffinzusatzes unter dem Einflusse der Wärme auch auf Pflanzenteilen, die beim Bestreuen nicht mit Pulver bedeckt wurden, und Paraffin und Dextrin bewirken ein Festhaften des Mittels auch bei Tau und feuchtem Wetter, wenn das Dextrin in der Menge von etwa 20% beigemischt wird. Gegen tierische Schädlinge ist das Pulver dann anwendbar, wenn es Nicotin, Schweinfurtergrün oder andere Giftstoffe enthält, die man beim Löschen des Kalkes zusetzt. **(D. R. P. 282 259.)**

In jedem Falle sind die zur Bekämpfung der Weinschädlinge dienenden Kupferbrühen den verschiedenen Pulvern vorzuziehen, die aus wechselnden Mengen von calciniertem Kupfervitriol, Schwefel und gebranntem Kalk bestehen und zum Bestäuben der Weinstöcke dienen sollen. Das Bestäuben muß, um alle Stellen der beschädigten Stöcke zu treffen, viel öfter stattfinden und stellt sich demgemäß wesentlich teuerer als die Besprengung, ganz abgesehen davon, daß die Arbeit mit Staub unangenehmer ist als mit Flüssigkeiten. **(P. Kulisch,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 415.)**

Ein Mittel zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten der Pflanzen wird nach **D. R. P. 198 106** hergestellt aus molekularen Mengen Kupfervitriol und Zucker (249,6 Tl. bzw. 342 Tl.) mit $2^3/_4$ bis $3^1/_4$ Mol. (204—240 Tl.) Kalkmilch. Die wenig beständige Kupferverbindung zersetzt sich unter dem Einfluß der Luftkohlensäure nach einigen Tagen unter Bildung unlöslicher Verbindungen, die auf den Pflanzen fest haften.

Auch das im Handel befindliche Pilzbekämpfungsmittel „Forchin" enthält neben 57,9% Wasser und organischen Substanzen (Melasse, Öl) als wirksame Bestandteile nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 1318** 40,8% Kupfersulfat, 6,5% Kalk, 2,8% Ammoniak und 2% Schwefel.

Ein anderes Mittel zur Vertilgung von Pflanzenschädlingen besteht aus von der schwefligen Säure befreiter Sulfitablauge im Gemenge mit Kupfersalzen oder Düngestoffen. **(D. R. P. 198 788.)**

Andere Ersatzprodukte für die Kupfer-Kalkbrühe finden sich im zweiten Abschnitt bei Weinstockkrankheiten.

647. Benzol-(Naphthalin-)derivate. Phenolharz. Chlorpikrin.

Ein Insektenvertilgungsmittel besteht nach **A. P. 1 399 585** aus rohem Teeröl, Phenol, Kochsalz, Ätznatron und einem graphitartigen Kohlenstoff, der bei der Ölvergasung in den Retorten zurückbleibt.

Zur Desinfektion von Speicherböden und zur Vertilgung von Getreideschädlingen eignet sich neben Anilinölmilch vor allem Globol (Dichlorbenzol). Auch Morte, ein Insektenvertilgungsmittel, besteht aus Dichlorbenzol. Unter den beiden Dichlorbenzolen ist die p-Verbindung fest, verflüchtigt sich beim Liegen an der Luft und ist in dieser Form sehr wirksam. Die o-Verbindung ist flüssig und kaum flüchtig. Sie wird in Form von Emulsionen angewandt. Sog. „flüssiges Globol" ist Monochlorbenzol. Vgl. **J. F. Hoffmann, Wochenschr. f. Brauer. 1917, 147** und **Zeitschr. z. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.**

Nach **D. R. P. 225 243** löst man zur Vernichtung tierischer und pflanzlicher Schädlinge 1 Tl. gelöschten Kalk in Wasser zu einer dünnen Kalkmilch, fügt 3—5 Tl. rohes Carbolöl hinzu, läßt absitzen und versetzt die klare Flüssigkeit mit 2—4% einer 40proz. Natronlauge und einer wässerigen 5—10proz. Schmierseifenlösung. Im Sommer fügt man noch etwa 1% Bordelaiser Brühe zu und mischt das Produkt vor seiner Verwendung mit 5 Tl. Kalkmilch.

Nach **Ö. P. Anm. 5055/04** verwendet man zur Vertilgung von Pflanzenschädlingen Nitrophenol in wässeriger Emulsion mit einem wasserlöslichen Harzöl. Das Mittel kann durch Infusorienerde, Leichtspat u. dgl. in Pulverform gebracht werden.

Zur Bekämpfung parasitärer Pflanzenkrankheiten verwendet man eine mit Wasser verdünnte Emulsion von 3 Tl. Acetyl-2,4-dinitrophenol mit 10 Tl. Leinöl in 1000 Tl. einer 10proz. Seifenlösung. **(D. R. P. 289 220.)**

Nach **D. R. P. 333 327** sind Äther mit mindestens einer Aralkylgruppe wie Dibenzyläther, Chlorbenzyläther, Xylylphenyläther in flüssiger, pastöser oder gasförmiger Form, evtl. gemischt mit Seifen oder porösen Materialien hervorragende Mittel zur Vertilgung pflanzlicher und tierischer Schädlinge.

Als Vertilgungsmittel für Pflanzenschädlinge eignet sich auch eine 1proz. wässerige Pikrinsäurelösung, die 0,1% gebrannten Kalk enthält. **(D. R. P. 175 422.)**

Zur Herstellung eines Vertilgungsmittels von Pflanzenschädlingen setzt man geeigneten Flüssigkeiten oder Betäubungsmitteln Phenoxyl- oder Kresoxylessigsäure zu, die Pflanzenparasiten tierischer wie auch pflanzlicher Art vernichten. **(D. R. P. 240 285.)**

Zur Herstellung eines Präparates zum Vertreiben und Fernhalten tierischer Schädlinge von Kulturpflanzen, Menschen und Haustieren vermischt man p-Toluolsulfochlorid in passenden Mengenverhältnissen mit festen oder flüssigen Verteilungsmitteln und setzt dem Gemenge säurebindende Stoffe zu. **(D. R. P. 249 469.)** Vgl. **Ö. P. 4844/12.**

Auch die aus Phenolen und Aldehyden gewonnenen Kunstharze, wie Resinol M, sind wegen ihrer hohen Klebkraft und Unabwaschbarkeit hervorragend wichtige Pflanzenschutzmittel, deren geringere keimtötende Wirkung durch den langandauernden prophylaktischen Schutz aufgehoben wird. Zur praktischen Verwendung gelangt eine Resinolkalkbrühe, die man aus 300 g alkalischer Resinollösung (erhalten aus 1 kg Resinolharz und 1 l 10- bzw. 5fach n-Natronlauge auf je 3 l Wasser), 5 l Wasser und 300 ccm Calciumchloridlösung (1,14), ebenfalls in 5 l Wasser vor dem Gebrauche frisch erzeugt. Ähnlich bereitet man die Resinolmagnesiabrühe aus 300 ccm jener alkalireichen Resinollösung und 125 g Bittersalz gelöst in je 5 l Wasser. Diese Brühen wirken stark hemmend auf die Entwicklung parasitärer Schimmelpilze und sind doch völlig neutral, so daß sie auch empfindliche Pflanzenteile nicht schädigen. **(R. Falck, Pharmaz. Ztg. 1919, 844 u. 855.)**

Als Vertilgungsmittel für Motten oder Käfer eignet sich auch der bei gewöhnlicher Temperatur frei werdende Dampf von Di- oder Tetrahydronaphthalin. Man zerstäubt z. B. eine Emulsion aus 100 Tl. Tetrahydronaphthalin, 100 Tl. Kaliseife und 500—1000 Tl. Wasser. **(D. R. P. 324 757.)**

Die fabrikatorische Herstellung der Naphthalinkugeln ist in **Chem-Ztg. 1910, 750** beschrieben. S. aber **[667].**

Besonders starke fungicide Wirkung äußert das Chlorpikrin, das in der Wärme, z. B. beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck, im Sinne der Gleichung

$$CCl_3 \cdot NO_2 = NOCl + COCl_2$$

in Nitrosylchlorid und Phosgen zerfällt, die ihre Nebenwirkungen geltend machen. Seine Wirkung wird daher durch Wärme gesteigert, dagegen durch Licht und Feuchtigkeit nur wenig verändert. **(Chem. Ztbl. 1920, I, 494).**

648. Teerölbasen, Alkaloide.

Nach **D. R. P. 116 359** wird ein insektenvertilgendes Mittel durch Lösen von 10 Tl. Pyridin in 100 Tl. einer 15proz. Seifenlösung hergestellt.

Zur Erhöhung der Keimkraft von Samen ebenso wie zur Abtötung schädlicher Lebewesen eignet sich eine Lösung von Schwefel in Pyridin mit oder ohne Zusatz von Wasser. **(D. R. P. 323 925.)**

Zur Vertilgung von Pflanzenschädlingen verwendet man nach **D. R. P. 200 305** Kalk in derartiger Verdünnung mit Gaswasser, daß er den Pflanzen nicht schadet. Evtl. empfiehlt sich ein Zusatz von Tabakbrühe.

Nach **F. P. 444 021** und **Zusatz 17 246** stellt man insektentötende Seifen her aus Chinolinbasen und Fettsäuren (Öl- oder Stearinsäure) oder Harzen. Zweckmäßig setzt man noch Kupferammoniak, Arsenverbindungen usw. zu.

Zur Herstellung von Insektenbekämpfungsmittel unterwirft man Tabakabfälle und andere Stoffe mit insektentötender Wirkung einem Schwelprozeß und fängt die entstehenden Dämpfe, die stark riechende Öle, Harze und Fette enthalten, in geeigneten Lösungsmitteln auf. Die so direkt gewonnenen Spritzbrühen enthalten die wirksamen Bestandteile, z. B. auch des Quassiaholzes, des Capsicums usw. in konzentrierter besonders wirksamer Form. **(D. R. P. 302 238.)**

Nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1911, 1038** ist „Parasitol" eine Auflösung von 1 g Nicotin und 10 g Methylalkohol in 100 ccm destilliertem Wasser.

Nach **K. F. Töllner** ist das bittere und aromatische Stoffe (Quassia, Nicotin) neben Boraten enthaltende Dendrosan, das man in Form eines Lehmanstriches anwendet, den üblichen Mitteln gegen Baumrindenschmarotzer insofern überlegen, als es nicht wie Kalkmilch oder Carbolineum die Atmungszellen des Baumes verstopft.

In **D. R. P. 220 023** wird empfohlen, zur Vertilgung tierischer Schädlinge ein inniges Gemenge von Tabaklauge und Aluminiumverbindungen zu verwenden. Man mischt z. B. gleiche Teile Aluminiumacetat und konzentrierte Tabaklauge und verstäubt das Präparat in 3proz. Lösung auf Pflanzen. Nach dem Zusatzpatent mischt man Tabaklauge, Aluminium- und Eisen-

oder Kupferverbindungen und erhält in dieser Kombination ein Vertilgungspräparat, das auf den Blättern der befallenen Pflanzen besonders gut haftet. **(D. R. P. 250 229.)**

Zur Erhöhung der fungiciden und insekticiden Eigenschaften der aus Teerölen gewonnenen Stickstoffbasen leitet man die rohen wasserunlöslichen Basen zweckmäßig nach Entfernung des Pyridins und der anderen wasserlöslichen Basen evtl. zusammen mit Wasserstoff durch ein hocherhitztes, mit Koksstückchen, Tonscherben oder Nickelspänen gefülltes Eisenrohr. Die Dämpfe werden nach Passieren des Rohres in geeigneter Weise kondensiert. **(D. R. P. 257 848.)** Zur weiteren Erhöhung der fungiciden und insekticiden Eigenschaften dieser z. B. aus 50 Tl. Teerölen gewonnenen Stickstoffbasen versetzt man sie nach Zugabe von 180 Tl. metallischem Natrium so schnell mit 700 Tl. absolutem Alkohol, daß eine lebhafte Reaktion vor sich geht, und erhitzt sodann bis das Natrium verbraucht ist. Man verdünnt dann die Masse allmählich mit Wasser und scheidet so etwa 45—50 Tl. Basen ab, die sich vom Ausgangsmaterial durch ihre hervorragenden pilztötenden Eigenschaften, durch Geruch und Wasserlöslichkeit unterscheiden. **(D. R. P. 276 685.)** Schließlich kann man statt der aus Teeren oder Teerölen gewonnenen Basen jene, die man bei der Destillation von Tieröl oder Melasse gewinnt, mit der zehnfachen Menge konzentrierter Salzsäure, der zehnfachen Menge Wasser und der dreifachen Menge metallischem Zinn (Zink, Magnesium, Aluminium oder Eisen) verarbeiten, stellt dann, wenn das Zinn gelöst ist, ätzalkalisch und destilliert die ausgeschiedenen Basen mit Wasserdampf oder extrahiert sie. Auch durch Elektrolysierung der sauren Lösungen der Stickstoffbasen vermag man die giftigen Eigenschaften der Teer- oder Tierölbasen erhöhen. Man erhält stets Stoffe, die wasserlöslich sind und hervorragende, pilztötende Eigenschaften besitzen. **(D. R. P. 279 564 und 279 565.)**

Dieses „Diplin" dient zur Abhaltung der Borkenkäfer und der Birntrauermücke in 10—20proz. Lösung als Baumanstrich oder in 0,5—1proz. Lösung zum Besprengen grüner Pflanzenteile. Es eignet sich auch zur Verhütung von Wildverbiß.

Von hoher Wirksamkeit soll auch ein Gemisch des Teerproduktes, z. B. des sog. stinkenden Teeröles mit Teer pflanzlicher Herkunft, z. B. Buchenholzteer, sein. **(D. R. P. 319 126.)**

Nach **D. R. P. 329 201** eignen sich die nach einem der üblichen Verfahren bei der Entbitterung der Lupinen erhaltenen alkaloidhaltigen Laugen, die zugleich gummiartige Klebstoffe enthalten, nach der Neutralisation, Klärung und Eindickung bis zur Sirupkonsistenz, entweder in dieser Form oder mit Kieselgur in Pulver übergeführt oder mit Metallsalzen gemischt zur Vertilgung pflanzlicher und tierischer Schädlinge.

649. Öl-, Seife-, Erdöl-(Naphthensäure-)emulsionen.

Zur Herstellung eines Pflanzenvertilgungsmittels verwendet man solche fett- und sulfofettsaure, türkischrotölartige Emulgier- bzw. Lösungsmittel, die in Berührung mit Wasser kein Alkali abspalten, in Form ihrer Schwermetall-, besonders Kupferverbindungen, und löst die Produkte zur Verwendung in Ammoniak. Eine solche Emulsion aus Tetrachlorkohlenstoff, Alkaliseife, Kupfervitriol und Ammoniak wirkt nicht schädigend auf die Triebe und Keime der Pflanzen, da keine Dissoziation und Alkaliabspaltung stattfindet. **(D. R. P. 236 264.)**

Eine Übersicht über die tierischen Schädlinge, gegen die Carbolineum verwendet werden kann, und die Pflanzen, die diese Behandlung vertragen, bringt **H. v. Poeteren in Zentralbl. f. Agrikult.-Chem. 1917, 421.**

Ausgezeichnete Schutzmittel gegen Pflanzenschädlinge sind Seifen- und Kalkcarbolineumpräparate, die man durch Lösen von 100 kg Carbolineum mit 1 kg Seife und 3 l heißem Wasser bzw. Vermischen mit 30—40 kg Ätzkalkbrei herstellt. Siehe auch die Herstellung der flüssigen Pyrethrumseife, der Quassia- und Nicotinseife, der Kupfersoda und des Kupferschwefelpulvers gegen Mehltau und Peronospora auf Seite **33** der Originalarbeit. **(Seifens.-Ztg. 1911, 9.)**

In **Zentr.-Bl. f. Bakt. 1911, 181** berichtet **E. Molz** über die Wirkung des Carbolineums als Pflanzenschutzmittel. Die Wirkung der Teeröle ist nicht besonders hoch zu bewerten; am besten eignen sie sich noch als Bodendesinfektionsmittel. **(Bd. IV [237]).** Es wird die Wirkung auf eine Anzahl wichtiger Pflanzenschädlinge besprochen.

Das unter dem Namen „Terpipetrol" als bakterien- und parasitentötendes Mittel im Handel befindliche Präparat besteht nach **M. Doenhardt, Pharm. Ztg. 1913, 266** aus einem Gemenge von Terpineol, Petroleum, Triolein und überschüssiger Kalilauge; das durch Schütteln erhaltene Reaktionsprodukt löst sich völlig klar in Weingeist und gibt mit destilliertem Wasser eine haltbare, klare Emulsion.

Nach **F. P. 452·765** erhält man ein Mittel gegen Insekten, das sich auch zur Bekämpfung von Pilz- und Mooswucherungen der Fruchtbäume eignet, durch Verdünnen eines verschmolzenen Gemenges von je 20 kg Talg und Harz mit 50 l Petroleum.

Eine giftfreie, insektentötende Seife wird nach **Schwed. P. 23 408/07** aus einer Fett- oder Harzsäure unter evtl. Zusatz von Petroleum, Lavendelöl und Alaun mit Aloeextrakt hergestellt.

Ein Insektenvertilgungsmittel wird ferner nach **E. P. 16 969/07** durch Emulgieren von Paraffinöl und sulfoniertem Baumwollsamenöl mit Kalilauge erhalten. Die Emulsion erhält Zusätze giftiger Substanzen.

Zur Vertilgung tierischer und pflanzlicher Schädlinge verarbeitet man die Naphthensäuren **[237]** sowie ihre Salze mit Tabaksauszug, Kupfersulfat oder Sulfiden oder Polysulfiden

der Alkali- oder Erdalkalimetalle und erhält so feste, halbfeste oder flüssige Seifen, die in Wasser gelöst, ohne den Pflanzen zu schaden, auf sie versprüht werden können. **(D. R. P. Anm. H. 59 901, Kl. 45 l.)**

Über Vernichtung von Pflanzenschädlingen, namentlich von Insekten mittels des aus Ricinus communis durch Extraktion mit Salzlösungen (z. B. mit essigsaurem Kupfer) gewonnenen Ricins, siehe **D. R. P. 267 914.**

Zur Vernichtung und Vertreibung von Pflanzenschädlingen verstäubt man auf die befallenen Pflanzen trocken eine in der Hitze hergestellte mechanische Mischung von mineralischen oder organischen Stoffen, wie Pech, Schwefel, festen Kohlenwasserstoffen, Teerölen, Phenolen, Naphtholen, Amino-, Nitro- oder Pyridinverbindungen und Arsen-, Antimon-, Kupfer-, Blei- oder Chrompräparaten. **(D. R. P. 234 272.)**

Ein ungeziefervertilgendes Mittel wird nach **A. P. 896 094** aus 1 Tl. auf 30° Bé eingedampfter Sulfitcelluloseablauge und 2 Tl. Kerosin hergestellt. Zum Gebrauch wird die klare Lösung mit 10 Tl. Wasser verdünnt, wodurch eine sehr wirksame Kerosinemulsion entsteht.

Ein Insektenvertilgungsmittel wird nach **Ö. P. Anm. 905/06** aus Ätzalkalien, Soda, verseiften Fetten und Glaubersalz gewonnen.

Nach **Tropenpflanzer (Seifens.-Ztg. 1911, 1038)** ist ein ausgezeichnetes Mittel zur Vertilgung von Pflanzenschädlingen das Saponin (Quillaja- oder Seifenrinde **[440]**). Vgl. **Seifens.-Ztg. 1911, 1260.**

650. Insektenpulver und -ersatz.

Insektenpulver besteht aus den zerriebenen Blütenköpfen von Pyrethrum carneum und roseum oder cinerariaefolium und enthält als wirksamen Bestandteil ein ätherisches Öl und eine flüchtige Säure, die aus den Harzdrüsen stammt, die sich an den Fruchtknoten der Blüten befinden.

Nach **M. de Waal** ist die insekticide Kraft des Insektenpulvers auf die Giftwirkung des aus dem Pollenstaub mit Äther extrahierbaren ätherischen Öles zurückzuführen und nicht, wie man bis dahin meinte, auf Verstopfung der Atmungsorgane der Insekten, das ihren Erstickungstod herbeiführt. **(Chem.-Ztg. Rep. 1921, 186.)**

Das Chrysanthemum (Pyrethrum) cinerariaefolium, die Insektenblüte und die Isolierung des Nervenmuskelgiftes Pyrethrum aus den Blüten durch Ätherextraktion, Anbau, Kultur, Produktionsverhältnisse und Verarbeitung der Pflanze bespricht **J. Slaus-Kantschieder** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 620.**

Über die ersten Kulturversuche Insektenpulver liefernder Pflanzen in Schlesien siehe **Industrieblätter 1873, Nr. 33.**

Über dalmatiner und montenegriner Insektenpulver, die Gewinnung dieser Stoffe aus Chrysanthemumblüten, seine Eigenschaften, Verfälschungen und deren Nachweis siehe **E. Jüttner** und **P. Siedler**, Ref. in **Pharm. Zentrh. 1912, 1431.** Interessant ist, daß man das Insektenpulver in südlichen Ländern zum Schutze von Nahrungsmitteln gegen Ameisen in der Weise verwendet, daß man das Pulver als einen kleinen Wall um die Nahrungsmittel aufhäuft; die Wirksamkeit dieses Schutzes dauert jedoch nur 3 Tage. Vgl. **Siedler, Pharm. Ztg. 58, 463**: Die Kultur der Insektenpulverpflanzen und die Prüfung des Insektenpulvers. Über Insektenpulver und Insektenpulverpflanzen berichtet auch **G. Fromme** in **Apoth.-Ztg. 1913, 721,** ferner **R. C. Roark, Amer. Journ. Pharm. 91, 25** u. **91.** Vgl. auch **Pharm. Zentrh. 1911, 173**: Die wirksamen Bestandteile des Insektenpulvers.

Nach **K. Trottnert** ist Insektenpulver, das pro Milligramm weniger als 1000 Pollenkörner enthält, minderwertig. Ein gutes Präparat aus geschlossenen Blüten soll nicht weniger als 2000 Körner im Milligramm enthalten. **(Arch. d. Pharm. 253, 290.)**

Nach **G. Fromme** ist jedoch der Wert des Insektenpulvers von der Zahl der Pollenkörner unabhängig. **(Apoth.-Ztg. 30, 405;** vgl. **ebd. S. 458.**

Unter den zahlreichen Verfälschungen des Insektenpulvers ist besonders der Zusatz von Sabadillsamenpulver zu beanstanden, da es schwere Gesundheitsschädigungen hervorruft. **(Apoth.-Ztg. 28, 251.)**

Nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 502** mischt man zur Gewinnung geeigneter Insektenpulver-(ersatz-)mischungen 10 Tl. gepulverte Tabakblätter mit 0,5 Tl. Borsäurepulver, 2,5 Tl. roher Carbolsäure, 0,1 Tl. Citronellöl und 10 Tl. persischem Insektenpulver, oder man mischt 6 Tl. Tabakblätter, 4 Tl. Schwefelblumen, 0,25 Tl. weiße Nieswurz, 4 Tl. rohes Naphthol und 1 Tl. Cedernholzöl.

Zur Herstellung eines Insektenvertilgungsmittels überträgt man die aus Insektenpulver mit Benzin, Benzol, Äther oder Petroläther erhaltenen Extrakte auf leichtzerstäubbare Stoffe, z. B. Magnesiumcarbonat, dunstet das Extraktionsmittel ab und vermag so aus einer bestimmten Menge der Blüten die doppelte Menge eines neuen Insektenpulvers herzustellen, das bei gleicher Wirksamkeit erheblich leichter ist und das doppelte bis dreifache Volum des Ausgangsmateriales besitzt. **(D. R. P. 290 611.)**

Als einheimische Pflanze, die an Stelle des echten Insektenpulvers besonders angewandt zu werden verdient, wird an erster Stelle die Anthemis Cotula (Hundskamille) erwähnt. Vergleichende Versuche ergaben, daß das Pulver der Blütenköpfchen dieser Pflanze ebensolche insektentötende Eigenschaften besitzt als das persische Insektenpulver des Handels, nur muß

die Pflanze frisch und von guter Beschaffenheit angewandt werden. **(Frauendorfer Blätter 1867, Nr. 37.)** Vgl. **ebd. Nr. 50**: Anwendung eines wässerigen Aloeabsudes zur Insekten- und Schädlingsvertilgung.

Der flüssige Ritterspornsamenextrakt verdankt seinen Wert als Insektenvertilgungsmittel weniger seinem Alkaloid- als seinem Gehalt an Öl. **(B. Williams,** Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 206.)**

Zur Vertilgung von Insekten und Parasiten eignet sich auch der für Menschen ungiftige z. B. benzolische Auszug der Samen- oder Pflanzenteile einer Leguminosenart (Tephrosia, Papilionaceenfamilie), dem gegebenenfalls noch Träger oder emulgierende Stoffe zugesetzt werden. **(D. R. P. 321 317.)**

Über die Herstellung eines Insekten- und Parasitenvertilgungsmittels aus den Samen und Blättern der Pflanzengattung Tephrosia siehe auch **D. R. P. 327 583.**

Verwendungsgruppen, Schädlingsarten.

651. Saatgutbeize.

Über das Kalken des Getreides ohne Arsenik mit Kupfervitriol, Glaubersalz oder Kalkmilch zur Verhütung des Getreidebrandes siehe **Dingl. Journ. 125, 63.** An diese Mitteilungen schließt sich eine Abhandlung von **Payen**: „Über das Präparieren des Saatkorns oder das Kalken des Getreides" **(ebd. S. 143)**, in der außer dem Kalken des Getreides noch seine Imprägnierung mit einer Leimlösung oder die Einstäubung mit Tierkohle als sehr zweckmäßig empfohlen wird, um den Ertrag bedeutend zu erhöhen.

Das Einlegen der Samen in physiologische Kochsalzlösung soll nach einer Angabe in **Hamb. Gew.-Bl. 1867, Nr. 11** die Keimentwicklung begünstigen und zugleich Pflanzenkrankheiten vorbeugen.

Böttger beobachtete die außerordentliche Beschleunigung der Keimung von Samen unter dem Einflusse einer mäßig konzentrierten Lösung von Ätzkali oder Ätznatron. Übergießt man z. B. in einem Trinkglase eine Hand voll gewöhnlicher Kaffeebohnen mit einer schwachen Ätzkalilösung, so sieht man, oft schon nach Ablauf weniger (2—3) Stunden, an sämtlichen Bohnen 1—2 mm lange schneeweiße Wurzelkeime hervortreten. **(Dingl. Journ. 212, 444.)**

Zur Behandlung von Saatgut, insbesondere Weizen, setzt man es den Dämpfen eines Gemenges von Kolophonium, Salmiak, Schwefel und Salpeter aus, wodurch die dem Getreide anhaftenden schädlichen Keime vernichtet werden. Gegenüber dem nassen Verfahren besteht der Vorteil der Ersparung von Trockenarbeit und der besseren Durchdringung des Gutes mit Schwefelwasserstoff, Mercaptanen und Isonitrilen, die als Folge der Wechselwirkung von Salmiak und Abietinsäure entstehen. **(D. R. P. 194 786.)**

Statt der zur Behandlung des Rübensaatgutes zwecks Bekämpfung des Wurzelbrandes vielfach angepriesenen Mittel Corbin, Cuprocorbin, Antimycel, die zwar das Keimergebnis nicht ungünstig beeinflussen, jedoch die Wurzelbrandkeime nicht abzutöten vermögen, empfehlen **W. Krüger** und **G. Wimmer** das Saatgut mit $^1/_2$proz. Carbolsäure zu behandeln, da diese imstande ist, nicht befallene Saat fast vollständig vor Wurzelbrand zu schützen. **(Zeitschr. d. Ver. D. Zuck.-Ind. 1914, 845.)**

Bei der Herstellung von Saatgutbeizen mischt man an sich bekannte Beizmittel (Schwermetallsalze, Formaldehyd oder oxychinolinsaures Kalium) zweckmäßig mit leichtflüchtigen Mischungen von Pyridinbasen, Anilin, Pyrrol, Teer-, Anthracenöl und Phenol mit Benzolkohlenwasserstoffen oder von Sikkativen wie ölsauren oder harzsauren Salzen mit Benzol oder Alkohol im Verhältnis 5 : 100 und erhöht so, ohne die Keimkraft der Samen zu schädigen, die pilztötende Wirkung der Beizen. **(D. R. P. 320 919.)**

Um zu verhindern, daß Teer oder Teeröle als Saatgutbeizmittel die Keimkraft des Saatgutes schädigen, setzt man ihnen 0,2% Silbernitrat oder Quecksilberchlorid zu. **(D. R. P. 321 797.)**

Als trockene, wasserlösliche und haltbare Saatgutbeize eignet sich eine Mischung von 10 Tl. Mercurichlorphenolsulfat oder eines anderen im Kern Quecksilber enthaltenden Phenoles oder einer mercurierten Benzoesäure mit 5 Tl. Ätznatron. Zur Herabsetzung der Giftigkeit des Produktes verdünnt man es mit Natriumsulfat oder einem anderen indifferenten Alkalisalz. Das Präparat tötet die dem Saatgut anhaftenden Pilzkeime und erhöht seine Keimfähigkeit. **(D. R. P. 312 281.)**

G. Köck empfiehlt in **Zeitschr. f. landw. Versuchswes. D. Österr. 22, 257** das Uspulun, bestehend aus Chlorphenolquecksilber, Natriumsulfat, Natriumhydroxyd und einem Teerfarbstoff, besonders deshalb als Saatgutbeizmittel, weil seine Verwendung eine Verbeizung des Saatgutes ausschließt und die Möglichkeit der gleichzeitigen Bekämpfung von Brandkrankheiten und des Schneeschimmels bietet. Es wird bei Anwendung einer 0,5proz. Lösung (Gehalt des Uspuluns an Chlorphenolquecksilber 20%) $^1/_2$—2stündige Beizdauer, je nach Art des Saatgutes, empfohlen. Das mit diesem Präparat gebeizte Saatgut behält seine Keimfähigkeit auch nach wochenlanger Aufbewahrung und erscheint gegen den Befall der spezifischen Krankheiten geschützt. Das Uspulun hat dem Formaldehyd gegenüber den Vorzug, wiederholt verwendbar zu sein. **(Südd. Apoth.-Ztg. 1917, 524, 527.)**

Die Art der Anwendung von Fusariolsublimat und Subliform beschreibt **F. Krause** in **Apoth.-Ztg. 1917, 524 u. 527.**

Die Verwendung von Quecksilbersalzen zur Saatgutbeize empfiehlt **W. Gabel** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1921, 587.**

Über die Bedeutung der Konzentration des Formaldehyds für seine Anwendung als Beizmittel für Saatgut siehe **G. Doby, Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 352.**

Nach der Desinfektion von Saatgetreide mittels Formaldehyds unterwirft man das behandelte Material in so hoch erhitztem Zustande, daß dadurch die Keimfähigkeit nicht leidet, starker Entlüftung zwecks Entfernung des Desinfektionsmittels. Dieses Getreide eignet sich auch für Futterzwecke und ist beliebig lang lagerbar. **(D. R. P. 153 594.)**

Die Vorteile der Formaldehydbeizung sind offensichtlich, doch wurden auch, namentlich bei verletzten Körnern, schädigende Einflüsse festgestellt. Auch leidet die Keimkraft, z. B. des Hafers, besonders wenn käufliches, methylalkoholhaltiges Formol zur Anwendung gelangte. Jedenfalls ist allzu intensive Benetzung und länger wirkende Beizdauer mit Formalinlösungen von 0,1 und mehr Prozenten zu vermeiden.

Über die Wirkung des Formaldehyds als Pflanzenschutzmittel, speziell über seinen Wert zum Beizen der Getreidearten, siehe **G. Köck** in **Zentralbl. f. Agrikult.-Chem. 1907, 541.** Hervorhebenswert ist der sehr verschiedene Einfluß des Formaldehyds auf die Keimkraft der einzelnen behandelten Getreidesorten, die z. B. bei Hafer in 0,2 proz. Beize gesteigert wird, in höherer Konzentration und bei längerer Einwirkungsdauer, jedoch besonders bei Gerste, starke Beeinträchtigung erfährt. Andererseits ist eine 0,25 proz. Formaldehydlösung ein wichtiges Mittel zur Bekämpfung des Brandes, so daß man ihn für diesen Zweck kaum entbehren kann. Überdies entwickelten sich die gebeizten Samen trotz der Herabminderung der Keimkraft sehr gut und gaben gute Ernten. Die Formaldehydbeizung besitzt schließlich gegenüber anderen Beizarten den Vorteil, daß das trockene gebeizte Getreide ohne gesundheitliche Nachteile vermahlen und verfüttert werden kann, allerdings ist es nötig, genau nach den Vorschriften zu arbeiten und vor allem ein stets genau 40 proz. Präparat zu verwenden. **(F. Cranefield.)** Vgl. **Apoth.-Ztg. 1917, 524 u. 527; Kiessling, Zentralbl. f. Agrikult.-Chem. 48, 139.**

Vgl. dagegen die Angaben von **G. Ellrodt** über die schädigende Wirkung von Formalin auf die Keimungsenergie des Getreides in **Zeitschr. f. Spir.-Ind. 1918, 339.**

652. Getreideschädlinge.

Kornkäfer, (Kornwurm, Kornreuter, Getreiderüsselkäfer, Sitophilus granarius) ist ein kleiner rot- bis schwarzbrauner Käfer mit dünnem Rüssel, der sich von Getreidemehl nährt; die Mehlmotte ist ein kleiner Schmetterling, deren Raupe durch Verspinnen der Mühlen Schaden anrichtet.

Interessante Mitteilungen über den in seinem Körper Hefe aufsammelnden Brotkäfer von **P. Lindner** finden sich in **Chem.-Ztg. 1922, 686.**

Nach **Doyère** sind 2 g Schwefelkohlenstoff oder Chloroform ausreichend, um in hermetisch verschlossenen Silos die Insekten nebst Larven und Eiern in 1 Zentner Getreide in etwa einer Woche zu töten; 5 g Schwefelkohlenstoff bringen dieselbe Wirkung schon in 24 Stunden hervor. Der üble Geruch nach Schwefelkohlenstoff verschwindet nach 2—3 tägigem Liegen des Getreides an der Luft, unter mehrmaligem Umschaufeln, gänzlich; auch hat weder das Mehl noch das Brot, aus solchem mit Schwefelkohlenstoff behandelten Getreide bereitet, irgendeinen wahrnehmbaren Geruch. Auch Ammoniakgas, das aus einer Mischung von Ätzkalk und Salmiak in den Räumen entwickelt werden kann, wurde mit Erfolg angewendet. Die Wirkung ist besonders gut, wenn die Räume vorher luftleer gemacht wurden. **(Dingl. Journ. 146, 385.)**

Zur Vernichtung der Mehlmotten geeignet ist die jedoch nur von Sachverständigen zu leitende Räucherung mit Blausäuredämpfen, die man pro Kubikmeter Rauminhalt aus 10 g Natriumcyanid, 15 ccm 60grädiger Schwefelsäure und 20 ccm Wasser erzeugt. Um in einem Raum 1 Vol.-% Blausäure zu erzeugen, braucht man pro 100 cbm 2,75 kg Natriumcyanid, 2,5—4 l technische Schwefelsäure und 8 l Wasser, wobei große Gefäße verwendet werden müssen, um ein Überschäumen der Masse zu verhindern. Für große Räume ist dieses Bottichverfahren ungeeignet, und es empfiehlt sich, eher die Blausäure außerhalb des Raumes oder Speichers zu erzeugen und durch Röhren an den Verbrauchsort zu leiten. Bei genügend abgedichteten Fenstern und Türen sind nach 15 bis 20 Stunden Motten und Brut vernichtet, ohne daß die Mehlvorräte Schaden gelitten hätten. **(R. Heymons, Zeitschr. f. Getreidewes. 1917, 98.)** Ausführliche Mitteilungen über Ausführung des Verfahrens und Apparate bringt **O. Ball** in **Gesundheitsing. 42, 33 u. 41.** — Vgl. **[641].**

Auch die kupferrote Dörrobstmotte, die großen Schaden an gelagerten Trockenobstvorräten anrichtet, wird am erfolgreichsten durch Blausäureräucherung bekämpft. Nach **Andrés** nimmt das Obst keine Spur des Cyanwasserstoffes auf, so daß es unbedenklich der Ernährung dienen kann. **(Zeitschr. f. Entomolog. V, 316.)**

Die an und für sich sehr widerstandsfähigen Kornkäfer lassen sich durch Blausäure nicht vertilgen, da sie in der Tiefe der Getreidehaufen, evtl. auch noch im Getreidekorn, eingebohrt sitzen, so daß das Gas sie nicht erreicht, wenn man nicht Konzentrationen oder eine Räucherungsdauer anwendet, die praktisch nicht zulässig sind. **(F. Burkhardt, Zentralbl. f. Bakt. II, 49, 77.)**

Zur sicheren Vernichtung der Kornrüsselkäfer übergießt man jeden einzelnen der auf dem Boden eines geschlossenen Raumes befindlichen Getreidesäcke mit 20—25 g Chlorpikrin. Nach etwa 20 Stunden waren nach Versuchen, die **G. Bertrand u. Mitarbeiter** ausführten, bei einer Temperatur von 10—12° alle Rüsselkäfer fast alle aus den Körnern ausgetreten und vertilgt. **(Zentr.-Bl. 1920, I, 444.)**

Um den das Maiskorn ebenfalls stark schädigenden Triboliumpilz zu vernichten, muß man Chlorpikrin mindestens 24 Stunden auf die mit Mais gefüllten Säcke einwirken lassen, da die Triboliumarten äußerst widerstandsfähig gegen dieses Gift sind. Rüsselkäfer und ihre Brut werden viel schneller vernichtet. **(G. Bertrand u. Mitarbeiter, Zentr.-Bl. 1920, II, 575.)**

653. Unkrautvertilgung.

Unkräuter nennt man Pflanzen, die zwischen den angebauten Kulturpflanzen auftreten und ihnen Raum und Nahrung wegnehmen. Manche Unkräuter sind auch giftig oder übertragen Parasiten oder schmarotzen selbst. Die hauptsächlichsten Unkräuter des Ackers sind: Hederich, Ackersenf, Knöterich, Distel, Winde, Wicken, Kornrade, Kornblume, Mohn. — Vgl. **Bd. IV [237].**

Über Versuche zur Unkrautbekämpfung mit Kainit, Kalkstickstoff oder Eisenvitriol, die vom Institut für Boden- und Pflanzenbaulehre in Bonn-Poppelsdorf ausgeführt wurden, unterrichten die Arbeiten in **Kali 9, 316** und **Ernähr. d. Pflanze 11, 138 u. 145.**

Zahlreiche Unkrautvertilgungsmittel enthalten nach **Seifens.-Ztg. 1912, 744** verdünnte rohe Salz- oder Schwefelsäure, Kalkmilch, Gaswasser, Formaldehyd oder 2proz. rohe Carbolsäure; oft sind die unter den verschiedensten Namen im Handel vorkommenden Präparate nur Eisensalze (Eisenalaun), so daß man vorteilhafter eines Lösung dieses Salzes selbst herstellt und verwendet. Vgl. **D. R. P. 32 177**: Unkrautvertilgung mit 10proz. Chlorkalklösung.

Nach **Dingl. Journ. 125, 399** eignet sich zur Vernichtung von Unkraut auf Gartenwegen am besten eine heiße, konzentriert wässerige Kochsalzlösung.

Nach **D. R. P. 257 602** erhält man ein Streupulver zur Beseitigung von Unkraut und gegen Parasiten durch Vermengen von 100 Tl. fein gemahlener Alkali- oder Erdalkalisalze mit 10 Tl. 66grädiger Schwefelsäure. Das Pulver wird morgens auf die tau- oder regenfeuchten Pflanzen aufgestreut und zerstört in einigen Stunden die zu vernichtenden Pflanzen oder Parasiten.

Nach **Frühling, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1908, 70** darf das sog. flüssige Eisenvitriol, ein Unkrautvernichtungsmittel, das aus 7% Eisenvitriol und 2% konzentrierter Schwefelsäure besteht, nicht zur Vertilgung von Getreideunkraut verwendet werden, da es das Getreide natürlich auch schädigt.

Zur Unkrautvertilgung auf Getreidefeldern verwendet man krystallisierten Eisenvitriol, dem man, um ihn als äußerst feinen Staub zu erhalten, bis auf 1 Mol. sämtliches Krystallwasser entzieht. Diese Wasserabspaltung kann durch vorsichtiges Erwärmen und gleichzeitiges Überleiten von Luft unter Vermeidung des Schmelzens oder durch Verwitterung in trockener Atmosphäre erfolgen. **(D. R. P. 167 529.)**

Nach **L. Hiltner** und **F. Riedl** ist zur direkten Bekämpfung des Hederichs und des Ackersenfes allen anderen vorgeschlagenen Mitteln (Euproazotin, Höfers Hederichpulver, Kainit, Kalkstickstoff) die Behandlung mit möglichst konzentrierter, mindestens 20proz. Eisenvitriollösung vorzuziehen. Bei weiß blühendem Hederich muß man eine 25—28proz. Eisenvitriollösung verwenden. **(Landw. Presse 41, 420.)**

Unkrautpflanzen werden nach **D. R. P. 219 111** ferner durch ein Gemenge von Eisenvitriol und feingemahlenem Torfmull vernichtet.

Oder man mischt nach **D. R. P. 221 471** Kochsalz und Eisenvitriol (zweckmäßig mit etwas Kupfervitriol) in trockenem Zustande im molekularen Verhältnis. Unter dem Einfluß der Bodenfeuchtigkeit bildet sich Eisenchlorür. Als Träger des Gemenges verwendet man Torfmull.

Nach **D. R. P. 259 767** verwendet man zur Vertilgung von Unkraut und Parasiten einen mit Wasser verdünnten Brai aus nahezu völlig calciniertem Eisenvitriol mit 10% konzentrierter Schwefelsäure. Dieser Brei ist unbegrenzt haltbar, versandfähig und gestattet dem Landwirt fallweise die Lösungen selbst herzustellen, da das Präparat ein stets gleichbleibendes Lösungsvermögen zeigt.

Das Cuproazotin, ein Präparat, das 24 Tl. Kupfernitrat und 18 Tl. Natronsalpeter enthält, ist dem allerdings wesentlich billigeren Eisenvitriol als Kampfmittel gegen Ackerunkraut, namentlich gegen Kornrade und Kornblume überlegen und wirkt auf Hederich und Akersenf auch dann noch nachteilig, wenn die Unkräuter in der Vegetation schon bedeutend vorgeschritten sind. Doch wird von Fall zu Fall zu entscheiden sein, ob das teure Präparat dem billigen Eisenvitriol vorzuziehen ist. **(J. Reinelt, Fühlings landw. Ztg. 62, 553.)**

Die Resultate ausgedehnter Versuche über die Anwendung von fein gemahlenem Kainit zur Bekämpfung des Hederichs finden sich in **Ernähr. d. Pflanze 11, 68 u. 77.** Auch zur Bekämpfung der Wickenplage auf Getreideäckern verwendet man mit Erfolg fein gemahlenen Kainit, der, wenn die Wickenplage noch sehr klein ist, in der Menge von 800 bis höchstens 1200 kg für 1 ha gestreut wird. **(H. Lindemann, Ernähr. d. Pflanze, 1917, 101 u. 109.)**

Remy und **Vasters** berichten über ausgezeichnete Erfahrungen bei der Vertilgung des Ackersenfs, Hederichs und der Kornblume mittels des, am besten bei klarem Wetter, an einem Reif-

morgen oder sonst auf feuchte Pflanzen gestreuten Kainits. Das Kalisalz übertrifft, in der Menge von 15 dz pro Hektar gestreut, Eisenvitriol und Kalkstickstoff, besonders aber auch die nicht zuverlässig wirkende und schwierig zu handhabende 3—10proz. Schwefelsäure erheblich in der Wirkung. Diese Art der Unkrautbekämpfung verdient schon deshalb Beachtung, weil mit seiner Anwendung zugleich eine Kalidüngung des Bodens erreicht wird. Dabei ist zu beachten, daß Kalkbeigabe oder vorherige Kalkdüngung ungünstig wirkt, und daß die Distel im Gegensatz zu den gegen Kainit sehr empfindlichen Ackersenf, Hederich und Knöterich recht widerstandsfähig ist. Die Kosten für Vertilgung und zugleich Düngung sollten pro Hektar nur 4 Mark (alter Geldwert) betragen. **(Landw. Jahrb. 46, 137 u. 627.)**

Auch **Heinrich** bestätigt die überaus günstige sichere Wirkung des sehr fein gemahlenen Kainits als Hederichvertilgungsmittel, wenn man die erst bis zum dritten bis vierten Blatt entwickelte Pflanze im Morgentau bei mit Sicherheit zu gewärtigendem sonnigem Wetter behandelt. Verfasser berechnet pro Hektar 20 Zentner Kainit, in welcher Menge diese Kopfdüngung, richtig verteilt, Kulturpflanzen nicht schädigt. **(Ernähr. d. Pflanze 8, 257.)**

Über die günstigen Versuchsergebnisse der Hederichvertilgung mit Kalkstickstoff und die gleichzeitige Förderung des Hafer- und Kleewachstums siehe **Herrmanno** und **Zanen, Landw. Presse 41, 67**; vgl. dagegen **Schulz** und **Spieckermann, ebd. 40 v. 17. Dez.**

Bei der Anwendung von 1 Zentner Kalkstickstoff pro Morgen zur Hederichbekämpfung erzielte **Schmidt** bei der Ausstreuung, nachdem das Unkraut das dritte Blatt bekommen hatte, seine völlige Vernichtung, während sich gleichzeitig die Blätter der Gerste leicht gelb färbten, ohne jedoch Schaden zu leiden. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 2086.)**

Zur Algenvernichtung auf dem Boden von Teichen eignet sich nach **G. Embrey** am besten das Kupfersulfat, das in krystallisierter Form aus einem durchlochten Behälter, der am Heck eines fahrenden Schiffes befestigt ist, ausgestreut wird. In einer Verdünnung von 1 : 3 Mill. werden die Desmidiaceen und Diatomeen sicher vernichtet, wenn man mit dem Ausstreuen spätestens Ende April beginnt. Die Fische werden durch das Kupfersalz in dieser Verdünnung nicht geschädigt. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 162.)**

654. Blatt- und Blutlaus.

Blattläuse (Aphidae Burm.), Blutläuse (Schizoneurae), Hart- und Schildläuse (Coccidae Burm.) gehören zur Ordnung der Halbflügler und befallen vor allem Blätter und Stengel, manchmal auch die Wurzeln der Pflanzen. Die Blutlaus saugt an der Rinde und dem Holz der Obstbäume und verursacht dadurch Geschwüre und Fäulnis. Die Schildlaus saugt ebenfalls Pflanzensäfte, vor allem an Obstbäumen, Lorbeer, Gewächshauspflanzen und am Wein.

Nach **Pharm. Ztg. 1899, Nr. 34** wird **Krügers** Petroleumemulsion zur Vertilgung von Blattläusen hergestellt durch Auflösen von $^1/_4$ kg schwarzer Seife in 4,5 l kochendem Wasser und Emulgieren der Flüssigkeit mit 9 l Petroleum.

Auch eine Quassiaabkochung im Gemisch, mit grüner Seife verkocht, wird als Mittel gegen Blattläuse empfohlen. **(Frauendorfer Blätter 1867, Nr. 27.)**

Nach den Versuchen **J. Nesslers, Wochenschr. d. bad. Landwirt.-Ver. 1886, Nr. 8,** bewährt sich zur Vertilgung von Blutläusen und anderen Pflanzenschädlingen eine auf 1 l Wasser verdünnte Lösung von 30 g Schmierseife und 2 g frisch bereitetem Schwefelkalium in Wasser, der man 32 g reines Fuselöl zusetzt. Wesentlich ist, daß man die verseuchten Bäume in den Monaten März und April, besonders an der unteren Seite der Äste und am Wurzelhalse, mit der Lösung bestreicht.

Nach **Jos. Pardeller, Seifens-Ztg. 1911, 9,** wird die Blutlaus am wirksamsten vertilgt durch eine Mischung von 15 kg Kernseife, 150 l heißem Wasser und 200 l Petroleum. Man peitscht die Masse kräftig durch und verwendet den mit Wasser verdünnten Petroleumrahm. Auf ähnliche Weise stellt man aus 4 l starker Seifenlösung, 6 kg Ätzkalkbrei und 1 l Petroleum ein Mittel gegen die Schildlaus her, das zum Gebrauche im Verhältnis 1 : 10 verdünnt wird.

In **Seifens.-Ztg. 1911, 1373** berichtet **Felix Daum** über Blutlausvertilgungsmittel: Man quellt 100 Tl. frischer Kernseife in 20—40 Tl. denaturiertem Spiritus, gießt nun langsam 300 Tl. Petroleum hinzu und schließlich 20 Tl. Lysol. Die erkaltete, feste Masse wird nach 1—2 Tagen in 100 g schwere Würfel geschnitten, die man zum Gebrauch in 1 l heißem Wasser löst. Die Emulsion wird vor der Verwendung je nach der Zartheit der Pflanze auf das Doppelte bis Zehnfache mit Wasser verdünnt.

Nach **Riehm, Blätt. f. Rübenbau 1912, 79,** ist das beste Vertilgungsmittel der Blutlaus Tabakextrakt (**[648]** u. **Bd. IV [695]**) mit und ohne Seifenzusatz, doch muß man das Mittel, wenn es erfolgreich sein soll, beim ersten Erscheinen der Blutlaus sofort anwenden.

Zur Bekämpfung des Sauerwurmes verwandte **Biermann** mit Erfolg 1proz. Nikotinbrühe ohne weiteren Zusatz. Gegen die Heuwurmmotte wurde Schwefeln während der Flugzeit ebenso wie Bespritzen mit Nicotin-Kupferkalk-Schmierseifenbrühe ohne Erfolg angewendet. **(Landw. Jahrb. 52, Ergänzungsbd. 1, 16.)**

Zur Herstellung eines Schädlingsvertilgungsmittels, namentlich gegen die Blutlaus, löst man Kollodiumwolle und das Rückstandharz der Alkoholdestillation des Kolophoniums in diesem in

Terpentinöl aufgefangenen und mit Alkohol versetzten Destillat. Die Masse erhärtet schnell, überzieht die vorhandenen Schädlinge und verhindert Neuinfektion. **(D. R. P. 162 766.)**

Zur Vertilgung des Heu- und Sauerwurmes sowie zur Vernichtung seiner Brut zerstäubt man bei feuchtem Wetter auf die Weinstöcke ein pulverförmiges Gemisch von 4 Tl. Kalk mit je 1 Tl. Chlorkalk, Kupfervitriol und Schwefel. **(D. R. P. 165 519.)**

Nach **D. R. P. 266 809** sind wässerige Valeriansäurelösungen geeignet, pflanzliche Schädlinge und Wohnungsparasiten abzuhalten und zu töten. Das Mittel soll vor allem zur Bekämpfung der Blatt- und Blutlaus und als Waschflüssigkeit für Vieh benützt werden.

655. Schildlaus; Heu- und Sauerwurm.

Über die Bekämpfung der „San-José-Schildlaus" mit Schwefel-Kalk- (sog. kalifornischer) Brühe, bereitet durch Kochen von 1 Gew.-Tl. frisch gebranntem Ätzkalk, 2—2¼ Tl. Schwefel und 9—11 Tl. Wasser siehe **F. Molz, Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 585.**

Die Traubenmade oder der Heu-, Sauer-, Spinnwurm, auch Weinmotte (Tortricidae ambiguella H. oder Conchylis ambiguella) genannt, ist ein Nachtschmetterling aus der Familie der Wickler, der im April seine Eier an die Blütentrauben des Weinstockes legt, die dann von den Raupen zerstört werden. Die zweite Raupengeneration befällt die Beeren, verpuppt sich unter der Rinde und überwintert. Eine andere Wicklerart, die am Wein vorkommt, ist Tortricidae pilleriana.

Über den Heu- und Sauerwurm und seine Vertilgung siehe **Pharm. Zentrh. 1911, 299.**

Nach einem Referat in **Pharm. Zentrh. 1911, 935** ist „Wurmol", ein Bekämpfungsmittel des Heu- und Sauerwurms, eine Nicotin-Arsen-Harzseife.

Zur Herstellung eines trockenen, zerstäubbaren Bekämpfungsmittels gegen den Heu- und Sauerwurm wird nach **D. R. P. 214 203** die gewöhnlich verwendete Schmierseife mit Braunkohlenstaub in der gleichen Menge unter evtl. Zusatz von Arsen- und Kupferverbindungen in ein trockenes, verstaubfähiges Pulver übergeführt.

Nach **D. R. P. 234 272** werden Pflanzenschädlinge (Heu- und Sauerwurm) durch trockene, pulverförmige, wasserabstoßende, auf den Pflanzen festhaftende Pulver vernichtet, die man durch Mischen von Teer- oder Pechprodukten mit Kupfer-, Arsen-, Antimon-, Blei-, Schwefel-, Amino-, Nitroverbindungen usw. erhält. Auch kann man sich zu demselben Zwecke der wasserunlöslichen, metallorganischen Verbindungen bedienen, die man aus Teeren und Pechen, mit oder ohne Zusatz von Borsäure, mit den in den Pechen und Teerölen enthaltenen Amino- oder Hydroxylverbindungen oder mit Metalloxyden oder Salzen gewinnt.

Gegen den Heu- und Sauerwurm verwendet man beim ersten Spritzen ein Gemenge von 0,5 Tl. Soda, 0,5—0,75 Tl. Kochsalz, 1,0—2,0 Tl. Rüböl oder Leinöl und 0,75—1 Tl. Terpentinöl in 100 Tl. Wasser und steigert diese Mengen bei jedem folgenden Spritzen um ¼—½%. Das Terpentinöl wirkt äußerlich lähmend auf das Zentralnervensystem des Sauerwurmes ein, während Kochsalz und Soda die Zellauskleidung seines Vormagens zerstören und das Absterben des Wurmes herbeiführen. Das Öl verstopft nicht nur die Stigmata des Wurmes, sondern schützt auch die Pflanze vor den schädigenden Wirkungen der Soda und des Terpentinöles und verhindert eine zu rasche Verdunstung des Mittels. Das Präparat wird mit einer Weinbergspritze aufgestäubt. **(D. R. P. 268 383.)**

Nach **D. R. P. 273 571** erhält man ein wirksames Mittel gegen Pflanzenschädlinge, insbesondere gegen Raupen, Blutlaus, Heu- und Sauerwurm durch inniges Mischen von 1 Tl. Schweinfurtergrün mit 4 Tl. Salmiak. Das Präparat liefert haltbare Lösungen, die beim Ausspritzen unlösliches, daher auch von der Pflanze nicht resorbierbares Schweinfurtergrün ausscheidet.

656. Brand, Kartoffel- und Wurzelkrankheiten.

Brand ist eine Krankheit der Pflanzen, bei der die befallenen Pflanzenteile sich mit einer braunen bis schwarzen Masse anfüllen. Es sind dies die Sporen von Pilzen, den Brandpilzen.

Der Staubbrand oder Flug-, Nagel-, Rußbrand (Ustilago carbo Tul.) befällt Weizen, Gerste, Hafer, wohl auch Roggen und ist der häufigste Brand. Die Ähren werden schwarz und zerstäuben vor der Reife in Sporen, deshalb schadet der Staubbrand zwar nicht durch Verunreinigung, wohl aber durch Verminderung der Ernte. Der Hirsebrand (Ustilago destruens Tul.) kommt an der Hirse vor; der Maisbrand oder Beulenbrand (Ustilago Maydis Tul.) am Mais. Der Steinbrand oder Schmier-, Faul-, Kornbrand, Kornfäule (Tilletia caries Tul.) findet sich am Weizen, die befallenen Körner bleiben bis zur Reife geschlossen in der Ähre, stehen und kommen so unter das Erntegut und ins Mehl, das dadurch verfärbt wird und Geruch annimmt. Der Stengel- oder Stielbrand (Urocystis) tritt am Roggen auf. Er erzeugt an den Stengeln Bacillen, die aufplatzen und die Pflanze vor der Körnerreife zum Absterben bringen.

Den durch Schimmelpilzarten (Schneeschimmelpilz, Fusarium nivale Ces.) hervorgerufenen Krankheitserscheinungen am Getreide begegnet man am besten durch gründliches Beizen des Saatgutes. Unter diesen Beizmitteln haben sich besonders Chinosol (schwefelsaures Dioxychinolin), Sublimat, Formaldehyd und Kupfersulfat bewährt [651]. Schädliche Wirkungen auf die Tiere wurden bei der Verfütterung des von der Pilzkrankheit befallenen Getreides nicht beobachtet.

(**E. Schaffnit, Landw. Jahrb. 43, 521**; vgl. **W. Himmelbauer, Österr. Ztg. f. Zuckerind. u. Landw. 41, 716.**)

Als Ersatz für Kupfervitriol kann man zur Verhütung des Steinbrandes (beim Weizen) und Haferflugbrandes das Saatgut mit Formaldehyd beizen, während gegen Auswinterung und Fußkrankheit Sublimat und gegen Brandbefall und Auswinterung bei Weizen Sublimat und Formaldehyd als Beizmittel angegeben werden. Näheres über Zusammensetzung und Anwendung der Mittel findet sich in **Pharm. Ztg. 60, 681.**

Zur Bekämpfung des Steinbrandes beim Winterweizen zeigte sich eine Lösung von 250 ccm Formaldehyd in 100 l Wasser unter Zusatz von Kupfervitriol, besonders bei Gegenwart von Sublimat, bei 10 Minuten währender Beizdauer am wirksamsten, auch Upsulun (Chlorphenolquecksilber) gab gute Resultate. (**H. C. Müller** und **E. Molz, Landw. Ztg. 66, 417.**)

Weizen wird nach **Südd. Apoth.-Ztg. 1910, 759** zur Abwehr gegen Steinbrand mit einer Lösung von $^1/_4$ l 40proz. Formaldehyd in 1 hl Wasser gebeizt. Näheres in der Originalarbeit.

Die Kartoffelkrankheit ist eine Kraut- und Knollenfäule der Kartoffel, bei der die Blätter braun werden und absterben und die Knollen faulen. Hervorgerufen wird sie durch einen Schmarotzerpilz: Botritis devastatrix oder Peronospora infestans.

Gegen die Kartoffelkrankheit hat sich das Bespritzen mit einer 6% Kalkmilch enthaltenden 6proz. Kupfersulfatlösung nach **G. Marek** gut bewährt. (**Österr. Ztg. f. Zuckerind. 1891, 517.**)

Über die Bekämpfung des noch wenig erforschten Kartoffelkrebspilzes, dessen Dauersporen sich 7 Jahre lang im Boden lebensfähig zu erhalten vermögen, besonders durch Bodendesinfektion mittels Chromhydrocarbonates, siehe **Schaffnit** und **Voss** bzw. **Baudrexel** in **Zeitschr. f. Spir.-Ind. 39, 352** bzw. **356.**

Gegen die Fusarium-Blattrollkrankheit der Kartoffel ist bisher noch kein sicher wirkendes Mittel bekannt. (**E. Schaffnit.**)

Zur Beseitigung der Kropfkrankheiten von Wurzelgewächsen düngt man z. B. den Kohl mit einer Mischung von Steinkohlenasche aus Müllgruben und gebranntem, trockenem Stückkalk und läßt das Gemenge vor der Verwendung bis zur freiwilligen Ablöschung des Kalkes lagern. (**D. R. P. 255 682.**)

Zur Bekämpfung des Plasmopara-cubensis-Pilzes, des gefährlichsten Gurkenschädlings, eignet sich am besten die gewöhnliche Bordeauxbrühe, wie sie gegen Schädlinge des Weinstockes Verwendung findet. Die Bespritzungen sollen von Mitte Juli an alle 10 Tage, im ganzen siebenmal erfolgen. (**L. Hecke, Zeitschr. f. Österr. Landw. Versuchsw. VII, 1.**)

657. Weinstock- und -rebenkrankheiten: Peronospora.

Müller, K., Rebschädlinge und ihre neuzeitliche Bekämpfung. Karlsruhe 1922.

Weinstock und Traubenkrankheiten sind vor allem der echte Meltau (Traubenfäule), erzeugt durch einen Pilz: Oidium Tuckeri Berk., wobei die Blätter und Beeren von einem weißlichen Überzug bedeckt sind und absterben, und der falsche Meltau erzeugt durch den Pilz Peronospora viticola Berk. Gegen den letzteren dient als unfehlbares, unersetzbares Mittel das Kupfervitriol in Form der Bordelaiser Brühe.

Es sei darauf verwiesen, daß nach den Feststellungen von **J. Hoch-Engelstadt** Pilzkrankheiten in Weingärten bei weitem nicht so verheerend wirken, wenn diese mit Handelsdünger gedüngt werden, als wenn man Stallmist verwendet. (**Ernähr. d. Pflanze 1909, 11.**)

Gegen Peronospora bieten 2proz. Kupferkalkbrühen und gleichwertig mit ihnen die ebenso starke Kupferpaste Bosna völlig hinreichenden Schutz, wobei sich am besten jene Brühe bewährte, die auf 1 kg krystallisiertes Kupfervitriol das halbe Gewicht frischgebrannten Kalkes enthielt **[646]**. Auch die Burgunderbrühen, bestehend aus der gleichen Menge des krystallisierten Kupfersalzes und 1400 g Krystallsoda, erwiesen ohne Laubschädigung ihren Wert und waren wirksamer als die gleichstarken Kupferkalkbrühen; jede Art des Zusatzes, z. B. Alaun (Martinibrühen) oder Tonerdesulfat (Bodolitat) schwächten die Wirkung der Brühe ab. (**A. Kornauth** und **A. Wöber, Zentr.-Bl. 1919, I, 60.**)

Die Versuche, das Kupfer in der Kupferkalkbrühe durch andere Metalle und andere Stoffe zu ersetzen, waren im ganzen erfolglos, wie z. B. Aluminium, Silber (zu teuer), Quecksilberchlorid (zu giftig), Chromate, Perchromate und Permanganate (vorübergehende Wirkung), Nickelsulfat (teuer und schwer beschaffbar), Zink (zu schwach), Cadmium (schädlich für die Pflanze), Zinn, Blei, Arsen, Antimon (wenig wirksam), Bor (nicht anhaltend und ätzend), Chlor und Fluor (pflanzenschädlich), Schwefel (nur für den echten Meltau). Auch organische, antiseptisch wirkende Stoffe (Formaldehyd, Oxalsäure, Phenol, Kresolderivate, Naphthol, Pikrinsäure), die unter den verschiedenen Namen wie Melior oder Reflorit im Handel sind, brachten nicht den gewünschten Erfolg. Als Ersatz der Kupferbrühen käme für manche Gegenden mit schwachem Befall nur das Perocid in Frage, dessen wirksamer Bestandteil das Ceroxyd (23%) neben 14% Neodym und 12% Lanthanoxyd in den Rückständen der Thoriumherstellung (**Bd. I [408]**) vorhanden ist. (**A. Wöber, Österr. Chem.-Ztg. 1917, 52.**)

Als Spritzmittel gegen die Peronospora verwendet man die Sulfate der seltenen Erdmetalle (Cer), die man evtl. mit Kalk oder anderen alkalischen Mitteln neutralisiert, und erhält so Lösungen, die die Pflanze nicht schädigen und zugleich höhere antiseptische Eigenschaften zeigen als das Kupfervitriol. Die Präparate sind überdies auch billiger als Kupfervitriol, da sie bei der Glühkörperfabrikation als Nebenprodukte erhalten werden. **(D. R. P. 246 889.)**

Nach Untersuchungen von **G. Lüstner** hat das Quecksilberpräparat Upsulun gegen Peronospora und Fusicladium praktisch keine Wirkung, es verursachte an grünen Pflanzenteilen sogar Verbrennungserscheinungen. **(Landw. Jahrb. 52, Ergänzungsbd. 1, 142.)**

Nach **F. P. 455 594** verwendet man zur Bekämpfung von Weinrebewucherungen ein zur Trockne eingedampftes Gemenge von 8 kg Kupfervitriol, 92 kg Kalk und Magnesia und 20 l Wasser.

658. Oidium.

Nach einer Mitteilung in den **Frauendorfer Blättern 1867, 76** ist das einfachste und wirksamste Mittel gegen das Oidium die Zuckermelasse oder einfach eine Lösung von Zucker in Wasser, in welche die erkrankten und vertrockneten Trauben getaucht werden, worauf sie sich schnell wieder füllen und zur völligen Reife gelangen. Reben, die mit dem Pilze bedeckt waren, erholten sich nach einmaligem Abwaschen mit Zuckerlösung und setzten kräftige Triebe auf.

Thirault wandte gegen Oidium zum ersten Male mit Erfolg eine mit Salzsäure versetzte Schwefelleberlösung an, **Saint-Quentin** eine Schwefelkalklösung, erhalten durch Kochen von Ätzkalk, Schwefel und Wasser. **(Dingl. Journ. 137, 232.)**

In **Dingl. Journ. 164, 317** schlug **J. C. Leuchs** zur Bekämpfung der Traubenkrankheit (Oidium) statt des Bestreuens der Trauben und Zweige mit Schwefelpulver vor, ein Loch bis auf das Mark des Weinstocks zu bohren und mit Schwefelpulver zu füllen.

Nach **F. P. 452 672** soll sich ein Gemenge von 45 kg Mehl, 12,5 kg Albumin, derselben Menge Gummi arabicum, 2,5 kg Pfeffer, 10 kg Schwefel und 17,5 kg Gelbocker als Mittel gegen das Oidium und das Schwinden der Weinbeere eignen.

Zur Bekämpfung des echten Meltaues der Reben eignen sich weniger als flüssige Brühen, die höchstens eine heilende Wirkung äußern (z. B. besonders die Permanganatkalkbrühe), in erster Linie die schwefelhaltigen Pulver, z. B. der Ramatoschwefel, der 97% S und 3% krystallisiertes Kupfersulfat enthält, ferner Grauschwefel, „Kreidl", das ist feingemahlene Gasreinigungsmasse mit 39% S und schließlich 70,4proz. Schwefelcalcium. Letzteres erzeugt in unverbundener Form schlechten Weingeruch und -geschmack und muß daher mit Kalksteinmehl oder anderen indifferenten Stoffen verdünnt werden. Über die Bekämpfung des roten Brenners siehe die Abhandlung von **K. Kornauth** und **A. Wöber** in **Österr. Landw. Versuchswes. 21, 295.**

Zur Vernichtung von Weinschädlingen erhitzt man Pyrite nach **D. R. P. 132 786** kurze Zeit auf 450° und läßt sie dann langsam unter evtl. Zusatz von gelöschtem Kalk an der Luft wieder abkühlen, so daß sie allmählich unter Entwicklung von Schwefeldioxydgas verbrennen.

Über die Bekämpfung von Weinrebenschädlingen mit fein verteiltem Schwefel, wie man ihn durch Verschmelzen von Naphthalin und Schwefel gewinnt, siehe **D. R. P. 192 815** und **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 817.** Der Naphthalinschwefel bildet ein gelblichgraues, feines, stark nach Naphthalin riechendes Pulver, das sich an der Luft innerhalb 3—4 Tagen unter Verflüchtigung des Naphthalins zersetzt und den Schwefel in sehr feiner Form auf den Weinstöcken zurückläßt. In einer Anzahl von Versuchen, die **H. A. Haack** ausführte, wurde festgestellt, daß das Mittel gegen Oidium guten Erfolg verspricht, auf Tortrix pilleriana nur mäßig, auf Conchylis ambignella noch weniger einwirkt. Gegen Peronospora kommt das Mittel als kupferfreies Präparat überhaupt nicht in Betracht.

Nach **D. R. P. 221 502** wird ein Mittel zur Vertilgung von Pflanzenschädlingen hergestellt durch mehrstündiges Erhitzen von 100 kg gemahlenem Torf (Sägemehl, Steinkohle, Braunkohle usw.) mit 5—10 kg eines alkalischen Aufschließungsmittels (Ätzkalk oder Calciumpolysulfid) auf 100—150°. Man fügt nun 20—100 kg arsenhaltigen Schwefel hinzu und erhitzt, solange noch Schwefelwasserstoff entweicht und ein flüssiges Öl abdestilliert. Nach 5—24 Stunden ist die heiße flüssige Schmelze geeignet, 50—1000 kg Kreide, Ton, Schlackenmehl usw. und so viel chrom-, arsen- oder kupferhaltige Teerfarbstoffrückstände oder sulfidische Erze aufzunehmen, daß der Metallgehalt der Masse 0,1—5% beträgt. Man mahlt die Schmelze staubfein und bläst das Pulver auf den infizierten Rebstock auf.

Nach **D. R. P. 240 285** setzt man den zur Bestäubung kranker Weinstöcke und anderer Pflanzen dienenden Flüssigkeiten vorteilhaft Phenoxyl- oder Kresoxylessigsäure oder Gemenge dieser Säuren zu. Die so erhaltenen Verstäubungsflüssigkeiten, die außer diesen für die Menschen unschädlichen Säuren auch noch die 20—30fache Menge Schwefel, Gips, Seifenpulver, Talkum u. dgl. enthalten können, sollen das Auftreten von falschem Meltau und Oidium völlig verhindern.

In **Dingl. Journ. 134, 160** wird empfohlen, zur Bekämpfung der Traubenfäule (Oidium) eine Lösung von 1 Tl. Salz in 12 Tl. Wasser zu verwenden und diese Kochsalzlösung, die für andere Traubengattungen entsprechend konzentrierter angewendet werden kann, auf die Stöcke, Blätter und Trauben zu verstäuben.

Zur Bekämpfung von Rebkrankheiten spritzt man eine Salbeibrühe, die zur dauernden Haltbarkeit mit Essigäther und einem Absud von Tollkirschenblättern versetzt wird. **(D. R. P. 290 951.)**

Unter den zahlreichen, zum größten Teil wertlosen oder zum mindesten im Verhältnis zu ihrem Wert stark überzahlten Bekämpfungsmitteln von Pflanzen-, insbesondere von Weinstockskrankheiten wären noch hervorzuheben: Das Plantol I, bestehend aus einer Mineralöl-Harzseifenemulsion und das Plantol II, das überdies noch leichtflüssige Teeröle und ätherische Öle enthält und ebenfalls sehr gut emulgierbar ist, ferner das Par' Oidium mit Bestandteilen, die jenen der Gasreinigungsmassen entsprechen und das in einer anderen Mischung gegen Peronospora 8% Kupfervitriol enthält, evtl. auch das Produkt Gartenseife, eine gewöhnliche Natronölseife, die besonders zur Bekämpfung von Obst- und Rosenschädlingen empfohlen wurde. **(W. Seifert und R. Reich, Weinlaube 1906, 387.)**

659. Reblaus. Versandtrauben-Entseuchung.

Die Reblaus oder Wurzellaus des Weinstocks (Phylloxera vastatrix) gehört zur Familie der Blattläuse. Das Insekt lebt in mehreren Generationen saugend an den Wurzeln des Weinstockes. Als Endvertreter eines komplizierten Entwicklungsganges treten im August und September geflügelte Läuse auf, die an den Weinblättern Eier ablegen, aus denen männliche und weibliche Tiere auskriechen. Die nunmehr produzierten Eier werden unter der Rinde des Weinstockes abgelegt, überwintern daselbst und liefern die im Frühjahr ausschlüpfende, an der Wurzel des Stockes lebende Form. Durch die Reblaus entstehen Schwellungen an den Wurzeln, diese faulen und der Stock geht nach und nach zugrunde.

Eine wirksame Bekämpfung der Reblausgefahr ist niemals mit chemischen Mitteln zu erzielen, sondern nur durch eine gänzlich veränderte Weinstockkultur. Man soll den Stock nach **M. Popoff** dadurch kräftigen, daß man ihn nicht schneidet, sondern zum Baum auswachsen läßt, wodurch auch die alljährlich beim Stock nötige mechanische Bodenlockerung fortfällt, so daß die Erde festbleibt und der Phylloxera das Eindringen verwehrt wird. **(Zeitschr. f. Entomolog. 5, 217.)**

Nach Angaben von **Coudures (Jahr.-Ber. 1885, 793)** soll es gelingen, die Phylloxera durch bloßes Eingießen von verdünnter Ammoniakflüssigkeit in den Boden zu vernichten.

Nach **D. R. P. 20 772** soll ein ausgezeichnetes Reblausvertilgungsmittel gewöhnlicher Kohlenruß sein, den man in eine um den Stock gegrabene Grube schüttet und mit Erde zudeckt.

Über die Bekämpfung der Rebenschädlinge, besonders die Technik des „Zuhäufelns", siehe **Schwangart, Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1922.**

Nach **D. R. P. 17 886** soll man dem die Stöcke umgebenden Erdboden zur Vernichtung der Reblaus ein Gemenge von 15 Tl. phosphorsaurem Natrium, 5 Tl. phosphorsaurem Ammonium, 20 Tl. Salmiak, 15 Tl. schwefelsaurem Kalium, 25 Tl. Soda, 30 Tl. Schwefel und 890 Tl. schwefelsaurem Eisen beimischen.

Ein insektenvertilgendes Pulver, das sich besonders zum Düngen von Rebstockwurzeln oder zum Kalken von Getreide eignen soll, wird nach **D. R. P. 18 637** erhalten durch Mischen von gepulverter Kieselsäure oder eines Tonerdesilicates mit Teer und Kaliumpikrat.

Nach **F. P. 425 554** werden Weinkrankheiten und tierische Rebenschädlinge durch ein Mittel bekämpft, das aus 120 kg fettem Stückkalk und 90 kg Schwefelkohle besteht.

Nach **D. R. P. 26 509** imprägniert man zerkleinerten Moostorf mit etwa 500% seines Gewichtes an Naphthalin, Schwefelkohlenstoff, Teerwasser u. dgl. und bringt dieses humusartige Gemisch in den Boden oder in unmittelbarer Nähe des kranken Weinstockes. Bei Anwendung stark flüchtiger Vertilgungsmittel bringt man das Gemisch in Papierkapseln, die man zwischen die Wurzelteile legt, worauf man die Hülsen durchsticht und mit Erde bedeckt, so daß die Verdunstung langsam vor sich geht.

Ein Phylloxeramittel erhält man nach **F. P. 456 514** durch getrenntes Eingießen der Lösungen von 100 g Cyankalium in 20 l Wasser, 25 g Weinsäure ebenfalls in 20 l Wasser und einer Abkochung von 1 kg Koloquinten, Quassia usw. in Erdlöcher in der Nähe der Wurzeln.

Über das Kaliumsulfocarbonat (Schwefelkohlenstoff, Schwefelkalium) als Reblausvertilgungsmittel siehe **D. Ind.-Ztg. 1875, 225.**

Nach **P. Muillefert** bewährt sich das Kaliumsulfocarbonat nicht nur als Phylloxera-Vertilgungsmittel, sondern es übt auch düngende Wirkung aus. Jedenfalls stieg der Verbrauch des Präparates in französischen Weingebieten von rund 11 000 kg im Jahre 1877 auf über rund 800 000 kg im Jahre 1881. **(Jahr.-Ber. 1883, 276.)** Vgl. **Polyt. Zentralbl. 1870, 1580**: Anwendung der Kalkschwefelleber.

Zur Herstellung eines wirksamen Gegenmittels gegen Phylloxera emulgiert man 750 Tl. Schwefelkohlenstoff mit 166 Tl. Dextrin und 84 Tl. Wasser, oder mit 250 Tl. Melasse oder mit derselben Menge Schlempe. Diese wenig feuergefährlichen Emulsionen halten den Schwefelkohlenstoff sehr fest, so daß er nur allmählich und langandauernd zur Wirkung gelangt. **(D. R. P. 161 266.)**

Auf Grund der großen Löslichkeit bzw. Emulgierbarkeit von Schwefelkohlenstoff und ähnlichen schwer löslichen Substanzen in bzw. mit Alkalisulfoleaten empfahl **A. Müller-Jacobs** schon in **Dingl. Journ. 255, 391** derartige Präparate zur Vertilgung von Weinschädlingen.

Auch Kupferkalkbrühen wurden, jedoch erfolglos, gegen die Reblaus angewandt. Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 822** vermischt man Kalkmilch (die man aus 16 Tl. gebranntem Kalk durch Löschen und Verdünnen mit 500 Tl. Wasser herstellt) mit einer Lösung von 30 Tl. Kupfervitriol in 400 Tl. Wasser; das Ganze wird auf 1000 Tl. gebracht, dann fügt man vorteil-

haft noch 30 g Zucker hinzu, um besseres Haften der Brühe zu bewerkstelligen und die jungen Triebe zu schonen. Eine andere Kupferbrühe wird erhalten durch Lösen von 5 Tl. Kupfersulfat in 100 Tl. Wasser und allmähliches Zurühren einer Lösung von 10 Tl. Schmierseife in 1000 Tl. Wasser.

Zum Vertilgen von Pflanzenschädlingen (auch der Reblaus) wird nach **D. R. P. 198 788** Sulfitcelluloseablauge mit oder ohne Zusatz von Kupfersalzen verwendet.

Ein Reblausmittel wird nach **D. R. P. 43 643** aus dégrasartigem Fett durch Destillation erhalten. Das so erhaltene Öl wird mit Schwefelsäure versetzt, dann verdünnt man mit Wasser, entfernt die saure Flüssigkeit und dampft die zurückbleibende teerartige Sulfosäurelösung mit Ätznatronlösung ein.

Nach **D. R. P. 47 775** setzt sich ein Reblausmittel zusammen aus Methylalkohol, Tieröl, Bilsenkraut, Koloquinten u. dgl.

Ein Mittel gegen die Reblaus besteht nach **D. R. P. 50 772** aus 1 Tl. Methylalkohol, $^1/_3$ Tl. Terpentinöl und $^1/_{10}$ Tl. Quassiaextrakt oder statt des letzteren $^1/_4$ Tl. Schwefelkohlenstoff. Mit demselben Erfolg läßt sich auch ein Gemenge von 1 Tl. Methylalkohol, $^1/_8$ Tl. kohlensaurem Kali, $^1/_{10}$ Tl. Quassiaextrakt und $^1/_{10}$ Tl. 20grädiger Phosphorsäurelösung verwenden.

Ein insektentötendes Mittel für Weinkulturen besteht nach **F. P. 450 117** aus einer Emulsion schwerer Steinkohlenteeröle und Seife; vor dem Gebrauch wird das Mittel mit Wasser verdünnt und verstäubt.

Über Gewinnung von Vertilgungsmitteln für Weinrebenschmarotzer siehe ferner **F. P. 454 031** und **A. P. 1 068 769.**

In **F. P. 450 944** wird die Herstellung eines Mittels gegen Schädlinge der Weinrebe aus 250 g Bittermandelöl, 25 g Formaldehyd und 1000 g Schmierseife beschrieben. Das Präparat wird zum Zerstäuben in 100 l Wasser gelöst oder, um es in den Boden zu bringen, mit Torf vermischt.

Zur Entseuchung von für den Versand bestimmten Weintrauben genügt es, die Früchte unter einer Glasglocke der einstündigen Einwirkung von 1 proz. Blausäuregas, hergestellt aus 3 proz. Kaliumcyanidlösung und überschüssiger Schwefelsäure auszusetzen. Die Reblaus wurde durch diese Behandlung abgetötet. Über die Vernichtung der Reblauseier waren die Versuche noch nicht abgeschlossen. **(J. Dewitz, Landw. Jahrb. 52, Ergänzungsbd. 1, 190.)**

660. Heuschrecken, Ameisen, Waldschädlinge.

Zur Vernichtung von Heuschrecken besprengt man die von den Insekten bedeckten Pflanzen mit elektrolysiertem Wasser, das man erhält, wenn man in den elektrisch isolierten Sprengwagen an einer Dynamomaschine angeschlossene Elektroden einhängt. Man soll so nicht nur die Schädlinge vernichten, sondern auch das Wachstum der Pflanze steigern können. **(D. R. P. 268 034.)**

Nach **Guillon** werden Heuschrecken durch Bespritzen der Pflanzen mit Kupferkalkbrühe vom Fraße abgehalten. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, 533.)**

Zur Bekämpfung der Heuschrecken leisten nach **Joh. Schröder,** Ref. in **Chem.-Ztg. Rep. 1911, 403,** arsenhaltige Flüssigkeiten bessere Dienste als Lösungen, die Tabaksaft enthalten oder als Emulsionen von Seife und Petroleum. Erstere töten 80%, die zweiten 40% und die dritten 63% der Tiere.

Auf nicht kultiviertem Boden eignet sich am besten das Belegen mit arsenikvergiftetem Weizen, während das Bespritzen mit Teerölemulsionen kostspielig ist und die Weide schädigt. Von geeigneten Spritzlösungen seien erwähnt eine 0,5—1 proz. Natriumarsenitlösung, ferner eine Lösung von Rohphenol oder von 8—12% Kreosol, d. i. ein Gemisch von 20% Phenol, 75% Teeröl, 4—5% Natronlauge, Wasser und Kolophonium oder auch eine Emulsion aus 6 Tl. Schmierseife, 30 Tl. schwerem Teeröl, 60 Tl. Wasser und 0,5—2 Tl. Kochsalz. Es empfiehlt sich, nach Vertilgung der Heuschrecken die so behandelten Weideflächen erst nach dem nächsten Regen wieder in Gebrauch zu nehmen. **(E. Pantanelli, Zentr.-Bl. 1919, I, 583.)**

Siehe auch die in den Monographien zur angewandten Entomologie, Berlin 1918, erschienene Schrift von **H. Bücher**: Die Heuschreckenplage und ihre Bekämpfung. Am geeignetsten hat sich außer der Zinkmethode zur Vertilgung der Insekten 2 proz. Seifenlösung als Kontaktgift und ferner eine Modifikation des Schweinfurtergrüns als Fütterungsgift erwiesen. Zur Verwertung der massenhaft gefallenen Heuschrecken verarbeitet man sie entweder auf Speisefette oder Futter, wobei jedoch erwähnt werden muß, daß so gefütterte Hühner minderwertige Eier legen, oder schließlich am besten als Dünger.

Nach einer Notiz in **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 142** lassen sich Ameisen sicher vertreiben, wenn man in die von ihnen befallenen Räume während mehrerer Tage einige tote Fische einlegt.

In **Tropenpflanzer 1911, Nr. 2** empfiehlt **P. Preus** als Schutzmittel gegen Termiten und Ameisen die Erde, in die Cocosnüsse zu Pflanzungszwecken eingelegt werden, stark mit Salz und Holzasche zu mengen. Ein anderes Mittel ist das Eintauchen der Nüsse in eine Lösung von Zucker und etwas Arsenik in Wasser, dem man etwas Mehl zusetzt.

Zum Vertilgen von Ameisen streut man nach **Pharm. Post, Wien 1912** ein Gemisch von pulverisierter Kalmuswurzel und kohlensaurem Ammon oder von je 40 Tl. Guano und Chlorkalk und 5 Tl. schwarzem Pfeffer oder ein Gemenge von Zuckerpulver und Brechweinstein an die von den Ameisen aufgesuchten Orte. Außerdem ist es vorteilhaft, als Ameisenfallen mit Honig-

wasser getränkte Badeschwämme auszulegen, die von den Ameisen bevölkert werden, worauf man die Schwämme in kochendes Wasser taucht, und ebenso kann man als Abwehrmittel mit Spicköl getränkte Stücke Löschpapier in die von den Ameisen besuchten Schränke einlegen. Daneben werden zweckmäßig alle Ritzen und Fugen mit einer gesättigten Lösung von Naphthalin in Benzin ausgegossen.

Zur Vernichtung des Baumkrebses und zum Schutz der Bäume gegen Wildfraß verwendet man ein Gemenge von 97 Tl. Carbolineum Avenarius mit 2 Tl. brauner Schmierseife und 1 Tl. 1proz. Kupfervitriollösung. **(D. R. P. 154 034.)**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 208** wird ein Wildverbißmittel hergestellt durch Zusammenschmelzen von 100 Tl. rohem Wollfett, 10 Tl. Fichtenharz, 10 Tl. Stinkasant, 20 Tl. Tieröl, 5 Tl. Kienteer und 5 Tl. Petroleum.

Nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 830** wird ein Wildverbißmittel, das durch den Regen nicht abgewaschen wird, den ganzen Winter über beständig bleibt, wenn es im Herbst aufgestrichen wird und die Bäume nicht schädigt, hergestellt durch Erwärmen von 1 Tl. Steinkohlenteer, 1 Tl. Rinderblut und 1,25 Tl. Soda. Man bestreicht mit der flüssigen Masse, wenn sie völlig homogen ist, Äste und Zweige, nicht aber die Knospen der Bäume.

Zur Herstellung eines mit Leichengeruch behafteten Öles als Raubtierlockmittel läßt man die Tierteile mit Öl oder Fett in geschlossenen Gefäßen unser Erwärmung faulen und preßt die entstehende breiige Masse zur Gewinnung des intensiv nach Leichen riechenden Öles aus. Man erhält so z. B. mit Vaselineöl dickflüssige, schwer eintrocknende und vom Regen kaum wegwaschbare Präparate. **(D. R. P. 164 633.)**

Zur Vertreibung von Maulwürfen gießt man Lösungen von Schwefelmetallen oder Carbonaten in die Maulwurflöcher und füllt dann verdünnte Phosphorsäure nach. Das Verfahren eignet sich auch zur Bodenbehandlung gegen Phylloxera. **(D. R. P. 37 586.)**

Über die Anwendung der Leuchtmassen als anlockende Mittel für Waldschädlinge siehe **Bd. I [424]**. Vgl. auch **D. R. P. 262 381**: Leimfalle mit Leuchtquelle.

Die Konstruktion eines Insektenfängers mit Leuchtfarbenanstrich als Lockmittel ist ferner in **D. R. P. 346 372** beschrieben.

661. Raupen, Schnecken, Regenwürmer.

Als Raupenvertilgungsmittel hat sich eine wässerige Rußemulsion bewährt, die man auf Äste und Blätter der Bäume aufspritzt. **(Frauendorffer Blätter 1871, Nr. 11.)**

E. Molz empfiehlt gegen Raupenfraß das Bespritzen der Blätter mit 2proz. Kupferkalkbrühe. 1proz. Brühe ist wirkungslos. **(Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, 534.)**

Durch Behandlung des mit Weißkohl bestellten Bodens mit Thomasmehl (1 Ztr. pro Morgen) gelingt es, die Raupen zum Teil zu vernichten, zum Teil zum Auswandern zu bringen, so daß schon nach mehreren Tagen das ganze Kohlfeld raupenfrei ist. Ähnlich günstige Wirkungen äußert das Thomasmehl auf Kohlrübenfeldern. **(Blanck, Zentralbl. f. Agrikult.-Chem. 31, 791.)**

Gegen Raupen und Insektenlarven, auch Blattläuse, hat sich das mit Wasserdampf leicht flüchtige Chlorpikrin bewährt. Der Dampf einer 0,01proz. wässerigen Lösung führte schon bei Einwirkung von 5—10 Minuten die Schädlinge in einen lethargischen Zustand über, der in 1—2 Tagen zum Tode führte. **(G. Bertrand, Zentr.-Bl. 1919, III, 294.)**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 1396** wird ein nicht fließender und nicht trocknender Raupenleim hergestellt durch Zusammenschmelzen von 1 Tl. Paraffin, 1 Tl. Schmierseife, 2 Tl. Gallipot, 3 Tl. Kienteer und 3 Tl. Terpentinöl.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 170** wird ein Raupenleim erhalten aus einem Gemenge von 50 Tl. blauem Harzöl, 50 Tl. Stocköl und 0,5 Tl. Parakautschuklösung, das man mit 5,6 Tl. Ätzkalkbrei verseift, oder aus 100 Tl. Kolophonium, 70 Tl. Schweinefett und 66 Tl. Rapsöl, oder aus 1000 Tl. dickem Terpentin, 500 Tl. Kolophonium und 750 Tl. Kiefernteer.

Eine längere Zeit nicht abfließender Raupenleim wird nach **Seifens.-Ztg. 1912, 79** hergestellt aus 40 Tl. Teeröl und 35 Tl. Harz unter Zusatz von 25 Tl. dickem Harzöl und 30 Tl. Schmierseife. Die heiße Masse wird bis kurz vor dem Erkalten gerührt.

Nach dem **Flugblatt Nr. 46 der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft** ist die erprobteste Mischung für einen Raupenleim ein verschmolzenes Gemenge von 300 Tl. Kolophonium, 20 Tl. gelbem Wachs und 200 Tl. Leinölfirnis.

Als Raupen- oder Fliegenleim eignen sich nach **D. R. P. 334 576** die zähflüssigen, weder verharzenden noch eintrocknenden, aber völlig wasserbeständigen Sulfanilide, die man z. B. aus dem billigen Abfallprodukt p-Toluolsulfochlorid und Rohxylidin erhält. — S. a. Fliegenleim **[669]**.

Gegen die Nonnenraupe und sonstiges Ungeziefer wird mit bestem Erfolg das Dinitro-o-Kresol in Form einer wässerigen Lösung von 1 : 300 verwendet. **(D. R. P. 66 180.)**

Zur Bekämpfung der Wintersaat-Eulenraupen empfiehlt sich nach **Korff** die Anwendung von Kalirohsalzen. **(Ernähr. d. Pflanze 12, 5.)**

Gegen Regenwürmer bewährt sich als bestes Mittel p-Dichlorbenzol, das schon in der Konzentration von 0,001—0,009% die Würmer innerhalb 24 Stunden mit Sicherheit abtötet.

Ähnlich giftig wirken die Bromverbindung und auch das Carvacrol. **(T. Sollmann, Zentr.-Bl. 1920, I, 513.)**

Auch der Kainit, ein wichtiges Düngesalz, besonders für die Moorkultur, ist als Schädlingsbekämpfungsmittel wertvoll. Die Salzlösung durchsetzt den Boden und vernichtet Schädlinge und deren Eier, auch die Schnecken, die sonst an jungen Kartoffeln, Hafer und Roggenpflanzen viel Schaden anrichten. Die Düngung soll regelrecht und alle Jahre wiederholt werden. **(K. de Vrieze, Ernähr. d. Pflanze 1909, 146.)**

Über die Bekämpfung der grauen Ackerschnecke mit feingemahlenem Kainit oder Ätzkalk (je nach dem Düngebedürfnis und dem Ackerzustand) und jene des Drahtwurmes mit Ammoniumsulfat als Kopfdüngung und gleichzeitiger starker Kainitgabe siehe **G. Tunkel, Ernähr. d. Pflanze 11, 177** bzw. **G. Voss, ebd. S. 161.**

662. Ratten- und Mäusevertilgung: Räucherung, Meerzwiebel, Phosphor, Arsen.

In **Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, 449** findet sich ein Referat über einen Vortrag von **R. v. Walter** über die Bekämpfung der Krankheitsüberträger und über die wirksamen Mittel zur Vertilgung der als Zwischenwirte vor allem in Betracht kommenden Ungeziefer- und Nagerarten.

Über Räucherpatronen zur Vertilgung von Feldmäusen siehe **Dingl. Journ. 212, 80.**

Zur Vertilgung von Wühlmäusen gräbt man nach **Apoth.-Ztg. 1908, 812,** um die Wurzeln der zu schützenden Bäume einen ungefähr $^1/_2$ m tiefen Ringgraben, in den man Calciumcarbid streut, das locker mit Laub und Erde bedeckt wird. Das Calciumcarbid wird zweckmäßig auch in die Gänge der Mäuse eingestreut.

Zur Vertilgung von Ratten in Schiffen führt man in die Räume ein nicht brennbares Gas von hohem Kohlensäuregehalt mit 2—18% Kohlenoxyd ein. Das Gas ist schwer, so daß es überall eindringt, und besitzt doch nur einen Kohlenoxydgehalt, der sich durch Entlüften leicht beseitigen läßt. **(D. R. P. 163 319.)**

Nach **Aumann, Zentr.-Bl. f. Bakt. 1912, 212,** sind die Meerzwiebelpräparate die besten Rattenvertilgungsmittel; ähnlich gute Erfolge erzielte man mit phosphorhaltigen Substanzen, während bakterielle Gifte zu wesentlich ungünstigeren Resultaten führten. Zur Befreiung alleinstehender Gebäude von Ratten bewährt sich in erster Linie das Saprol.

Die erste Beschreibung der Bereitung von Meerzwiebelpräparaten findet sich in **Dingl. Journ. 192, 344.**

Zur Herstellung eines haltbaren Meerzwiebelpräparates verkocht man den Zwiebelsaft mit dem Scillitin als wirksamem Prinzip behufs der Vermeidung seiner Zersetzung, wie sie bei den früheren Eintrocknungsverfahren stets eintrat, mit Fleisch, Zucker, Mehl usw., füllt das Gemenge in Gefäße und sterilisiert das Präparat nochmals in dem luftdicht verschlossenen Behälter. **(D. R. P. 167 225.)**

Ein für andere Tiere unschädliches, sehr wirksames, haltbares Meerzwiebelpräparat zur Vertilgung von Ratten wird nach **D. R. P. 249 609** hergestellt aus Meerzwiebelsaft, den man zur Neutralisation der sich bildenden Säuren bei 40° mit Magnesiumcarbonat versetzt, worauf das Produkt mit dem Zwiebelfleisch, ferner mit Mehl, Fleischpulver, Fett u. dgl. verrührt, bei 80° ausgebraten und in erkaltetem Zustande mit einem Überzug versehen wird, der aus fenchelölhaltigem Unschlitt besteht. Vgl. **D. R. P. 242 126:** Gelatine als Überzugsschicht für Meerzwiebelpräparate und ihre Härtung durch Formaldehyd oder Alaun. Das Präparat erhält so unbegrenzte Haltbarkeit.

Zur Vertilgung von Nagetieren durchtränkt man Getreidekörner in der Hitze mit dem Saft der Meerzwiebeln, trocknet die Körner, entfernt die vorhandenen Zwiebelreste, vermahlt die Getreidekörner, in denen die Stärkekörner gleichzeitig in Dextrin umgewandelt wurden, mit Witterung, Farb- oder Süßstoffen und erhält so ein trockenes, haltbares Produkt. **(D. R. P. 272 761.)**

Zur Bereitung der Phosphorpaste zur Vertilgung der Ratten und Mäuse verreibt man nach **Krause, Dingl. Journ. 136, 319,** 6 Tl. Phosphor mit 1 Tl. gepulvertem Schwefel (nicht Schwefelblumen) und 6 Tl. kaltem Wasser; es entsteht eine gelblich trübe Flüssigkeit, die sich unter Wasser ähnlich wie Quecksilber verhält, flüssig bleibt und zur Vermischung mit dem Mehlbrei aus 0,2 Tl. Senfpulver, 10 Tl. kaltem Wasser, 8 Tl. Zucker und 12 Tl. Roggenmehl geeignet ist. Vgl. **Dingl. Journ. 121, 381.**

Das zur Herstellung von Rattengift verwendete phosphorhaltige Präparat wird zweckmäßig, um eine Oxydation des Phosphors an der Luft zu verhindern, mit einem Gemisch von Sirup und Leim umhüllt, dem man die gebräuchlichen Ködermittel zusetzt. **(D. R. P. 150 925.)**

Eine andere wirksame Phosphorpaste besteht nach **Pharm. Post 1911, 387** aus einer schwarz gefärbten Mischung von 6 Tl. Schwefel, 20 Tl. Phosphor, 80 Tl. Hammeltalg, 40 Tl. Borax, 350 Tl. Roggenmehl und 500 Tl. Wasser. Mit dieser Masse werden Tomaten gefüllt und als Lockspeise ausgelegt. Die phosphorhaltigen Rattengiftpräparate werden ferner in der Weise hergestellt, daß man z. B. 20 g gelben Stangenphosphor unter Wasser schmilzt und unter Wasser mit 250 g Schmalz verreibt, wobei sich der Phosphor in dem Fett löst. Dann knetet man 500 g Roggenmehl

mit dieser Masse zu einem gleichmäßigen weichen Teig und verrührt ihn, um ihm ein dunkles Aussehen zu verleihen, mit Kienruß oder Knochenkohle. Die Bereitung derartiger Phosphorpasten ist schon in **Dingl. Journ. 1851, III, 381** beschrieben.

In **Seifens.-Ztg. 1911, 604** wird empfohlen, zur Herstellung eines Rattengiftes eine Mischung von 1000 Tl. Talg, 1000 Tl. Weizenmehl, 1000 Tl. arseniger Säure, 10 Tl. Kienruß und 1 Tl. Anisöl zu verkneten. Oder man färbt eine Mischung von 7 Tl. Strychnin, 7 Tl. Weinstein und 50 Tl. Brechnußpulver mit etwas Ultramarin; in beiden Fällen wird die Masse nachträglich gekörnt.

Die Herstellung des Giftweizens (Arsenik) ist in **Pharm. Zentrh. 1873, Nr. 22** beschrieben.

Zur Herstellung einer Mäusebekämpfungs-Arsenschmiere bestreicht man etwa 15 cm lange Strohstücke an den Enden mit einer Paste aus 1 kg Mehl, etwas Sirup, 50 g Arsenik, 10 g Soda und 750 g warmem Wasser und steckt die Stücke in die Mäuselöcher. In ähnlicher Weise kann man auch Carbid zur Mäusebekämpfung verwenden. Erst wenn das Feld völlig von Mäusen gesäubert ist, soll man Rübensamen oder ähnliche wertvolle landwirtschaftliche Produkte auf den verseucht gewesenen Räumen einmieten. Zweckmäßig legt man dann um jede Miete einige Drainageröhren, die mit präpariertem Weizen oder Arsenteig beschickt werden. **(V. Bartoš, Zentr.-Bl. 1920, I, 484.)**

Das Arsenrattengift setzt sich zusammen aus 35 Tl. Arsenik, 50 Tl. geröstetem Buchweizenmehl, 5 Tl. geröstetem roten Pfeffer, 10 Tl. mit Sesamöl gekochtem Reispulver und 2 Tl. Zuckersirup. Man mischt mit Wasser zur Salbe und füllt mit ihr kleine Vertiefungen in Holzbrettchen, die etagenförmig übereinandergestellt werden.

Während des Krieges wurde empfohlen, den als Träger für Giftstoffe dienenden Weizen zur Vertilgung von Ratten und Mäusen durch Kartoffelflocken oder Küchenabfälle in besonders zubereiteter, gefärbter Form zu verwenden. **(F. G. Sauer, Pharm. Ztg. 60, 145.)**

663. Andere Ratten- und Mäusevertilgungsmittel.

Ein einfaches Mittel zur Vertilgung der Ratten ist ein Gemenge von entwässertem Gips, Weizenmehl und etwas Anisöl. Die Masse erhärtet in dem Magen der ihren Durst löschenden Tiere zu einem ihren Tod herbeiführenden Kuchen. **(Pharm. Zentrh. 1866, 65.)**

Nach **A. Pauly, Seifens.-Ztg. 1911, 627,** wird ein dem Menschen unschädliches, sicher wirksames Rattenvertilgungsmittel erhalten, wenn man einen Kartoffelteig mit größeren Mengen kleingeschnittener Roßhaare versetzt und den Teig in Schweineschmalz oder Wurstfett zu Kartoffelpfannkuchen verbäckt. Die Roßhaare werden nicht verdaut und zerstechen die Gedärme der Tiere.

Zum Töten von Ratten und größeren, besonders Pelztieren verwendet man mit dem flüssigen Tiergift gefüllte, so dünnwandige Glaskapseln, daß sie schon während der Schlingbewegung zerbrechen, wodurch das Gift unmittelbar zur Wirkung gelangt. **(D. R. P. 210 228.)**

In **Dingl. Journ. 130, 400** wird empfohlen, zur Vertilgung der Feldmäuse die Blüten oder Wurzeln von Königskerzen oder auch von Heidekraut (Erica vulgaris) oder Hundszunge (Cynogloss. off.) in die Gänge zu legen oder nach einem etwas weniger tierfreundlichen Verfahren einige Mäuse lebend zu fangen, die Tiere mehrere Male durch mit Fischtran verdünnte Wagenschmiere zu ziehen und dann wieder laufen zu lassen, so daß sie sämtliche Gänge mit dem übelriechenden Mittel imprägnieren, wodurch die übrigen Mäuse vertrieben werden.

Als Ratten- und Mäusegift verwendet man nach einem Referat in **Pharm. Zentrh. 1911, 151** Bariumoleat. Man löst gewöhnliche Seife in Wasser, kühlt sie aus, trennt am nächsten Morgen im Kaltschrank das flüssige Oleat von dem festen Stearinat- und Palmitatbrei, verdünnt es mit Wasser und fällt mit Bariumchlorid. Man schüttelt kräftig durch, filtriert, versetzt die Bariumoleatpaste mit etwas milder Seife, Anisöl und Zucker oder verreibt es mit Schweinefett, Mehl und Anisspiritus, streicht die Masse auf Brot und bäckt sie ein.

Auch gepulverter kohlensaurer Baryt, mit Mehl und Wasser zu einem Teig gemischt und auf die Felder gestreut, hat sich als ein vorzügliches Mittel zur Vertilgung der Feldmäuse bewährt. **(Hambg. Gew.-Bl. 1867, Nr. 12.)** Vgl. **Dingl. Journ. 171, 320.**

Zur Herstellung eines wirksamen Mäusegiftes werden Roggenkörner mit Mehlkleister verknetet und dann in einem Gemenge, bestehend aus 1 Tl. Chromgelb und $^1/_2$ Tl. Weizenmehl, mit einer dicken, gelben Kruste überzogen. Für die Anwendung dieses Mittels auf den Feldfluren wird vorgeschlagen, dem Mehlkleister etwas Leim hinzuzusetzen. **(Elsners chem.-techn. Mitt. 1857/58, 19.)**

Nach **Techn. Rundsch. 1909, 619** imprägniert man zur Herstellung von Giftweizen 1000 g Weizen bis zur Quellung mit einer Lösung von 2 g Strychnin unter Zusatz von etwas Saccharin und 0,5 g Methylviolett in 500 ccm Wasser und trocknet den so präparierten Weizen bei etwa 40—50°.

Als Vertilgungsmittel für Ungeziefer, namentlich der Nagetiere, eignet sich vergifteter Spitzsamen (Kanariensamen) mit oder ohne Zusatz von Reizmitteln. **(D. R. P. 292 270.)** Nach dem Zusatzpatent kann man mit demselben Erfolg vergifteten Hanfsamen verwenden. **(D. R. P. 295 261.)**

Ein auf Ratten, Mäusen und Wühlmäusen vernichtend wirkender Stoff, der Menschen und Haustieren in den zur Tötung der Nager erforderlichen Mengen nicht schädlich ist, ist ferner das 3-Methylxanthin. **(D. R. P. 305 926.)**

Zur Vertilgung von Ratten und Rattenflöhen eignet sich in hohem Maße der Dampf des Chlorpikrins, das, da es andere Stoffe (auch Gewebe und Farben) nicht angreift, zur Entseuchung verpesteter Schiffe verwendet werden kann. **(G. Bertrand u. Mitarbeiter, Zentr.-Bl. 1920, II, 575.)**

Zur Konservierung von Ködern, die zur Vertilgung von Mäusen dienen sollen, überzieht man die Brotstücke nach **D. R. P. 253 185** mit einer nicht über 40° schmelzenden, zur Abhaltung des Sonnenlichtes schwarz gefärbten Talgschicht, der man, um den Schmelzpunkt zu erhöhen, in der warmen Jahreszeit etwas Stearin zusetzt.

Über den Ratinbacillus als Rattenvertilgungsmittel siehe **Xylander, Veröff. d. Kais. Ges.-Amts 1908, 145.**

Über ein Verfahren zur Vernichtung von Nagetieren mit Hilfe pathogener Bakterienkulturen, die die Spaltung gleichzeitig verfütterter Nitrate im Organismus der Tiere zu den giftigen Nitriten bewirken, siehe **D. R. P. Anm. Sch. 39 964, Kl. 45 l.** Das Präparat kam unter dem Namen „Ratt-Entrit" in den Handel. Vgl. **Seifens.-Ztg. 1912, 478.**

Ein Verfahren zur Herstellung haltbarer Reinkulturen des **Löffler**schen Mäusetyphusbacillus durch seine Züchtung in rotgefärbten Nährböden ist in **D. R. P. Anm. T. 16 438, Kl. 45 l** beschrieben.

Seit es gelungen ist die Bakterienpräparate in Form streubarer Pulver herzustellen, dürften sie das wirksamste Mittel zur Bekämpfung von Ratten und Mäusen sein. **(G. Blunck, Chem.-techn. Ind. 1920, Nr. 12.)** Vgl. **Pharm. Zentrh. 1911, 936.**

Ein Rattenvertilgungsapparat ist z. B. in **D. R. P. 180 986** beschrieben.

664. Wohnungsschädlinge: Holzkäfer, Schaben, Wanzen.

Um neue Holzschnitzarbeiten gegen die Zerstörung durch Insekten zu schützen, überzieht man sie mit einer sublimathaltigen Leimlösung. **(Dingl. Journ. 175, 482.)**

Nach **L. Hurtig, Techn. Rundsch. 1906, 700,** entfernt man den Holzwurm am einfachsten, wenn man in die Nähe der befallenen Hölzer Eicheln legt, die durch ihren scharfen Geruch den Wurm anlocken. Die befallenen Eicheln werden dann mit ihrem Inhalt zweckmäßig verbrannt: man erneuert sie möglichst häufig, bis nach kurzer Zeit sämtliche Hölzer wurmfrei sind. Es ist übrigens wichtig zu wissen, daß der Wurm nur mit der Faser von oben nach unten frißt, also von der Krone des Baumes nach der Wurzel, so daß man bei der Verarbeitung des Holzes nur darauf zu achten braucht, daß die Hölzer mit der Wurzel nach oben verwendet werden, um sicher zu sein, daß in diesen Stücken der Holzwurm nie auftritt.

In **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 5** wird empfohlen, zur Vertreibung der Holzwürmer kochende Seifensiederlauge oder Carbolineum und ähnliche Stoffe in die Bohrlöcher einzuführen und diese dann mit Leimkitt zu verkitten; oder man behandelt die Hölzer mit schwefliger Säure oder einer schwefligsauren Kalklösung, die die Eigenschaft haben, tief in das Holz einzudringen und die Tiere zu vernichten.

Auch eine heiße wässerige Aloelösung wurde als wirksames Mittel gegen die Holzwürmer empfohlen. **(Polyt. Zentrh. 1859, 111.)**

Über die Vertilgung des Holzwurmes in fertigen Möbeln mit Schwefelkohlenstoff, Einspritzen oder Einträufeln von Äther, Formalin und Benzin siehe **Dingl. Journ. 175, 482.** — Wurmfreie Hölzer liefern übrigens die harzreichen Cypressen und Lärchen. Vgl. auch **D. Tischl.-Ztg. 1909, Nr. 46 und 1910, S. 211.**

Auch **J. Bolle** weist darauf hin, daß auf Grund exakter, von ihm ausgeführter Versuche der Schwefelkohlenstoff das wirksamste Mittel zur Bekämpfung der Nagekäfer des verarbeiteten Werkholzes darstellt. **(Zeitschr. f. Entomolog. 1918, 105.)**

Nach **D. R. P. 256 151** erhält man ein Mittel zur Vertilgung von Holzschädlingen, das zugleich konservierend wirkt und die Hölzer feuersicher macht, durch Vermischen der Lösungen eines Aluminium- und eines Zinksalzes mit Alkalien. Der zunächst gebildete Niederschlag von Zinkaluminat wird durch Zusatz von überschüssigem Alkali wieder aufgelöst; die Lösung findet sofort Verwendung.

Nach verschiedenen praktisch erprobten Angaben in **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 218** ist das beste Vertilgungsmittel für Schaben und ähnliche Insekten das Schweinfurtergrün, das man in trockener, fein gepulverter Form in die Ritzen verstäubt. Allerdings steht der Anwendung dieses Mittels seine große Giftigkeit entgegen, die während des Verstäubens einen genügenden Schutz der Atmungsorgane erfordert.

Nach **Seifens.-Ztg. 1912, 440** bewährt sich als Schabenvertilgungsmittel auch ein Gemenge von 50 Tl. Borax, 50 Tl. Kalkgrün und je 250 Tl. Zucker und Weizenmehl. In die Nähe des ausgestreuten Pulvers muß ein nasser Lappen gelegt werden.

Das Streupulver „Bums" besteht nach **L. Schwedes, Apoth.-Ztg. 1912, 429,** aus etwa 0,3 Tl. Zucker und 0,6 Tl. Borsäure unter Zusatz von 2% einer grün gefärbten eisenhaltigen Verbindung. Das Präparat soll sich gegen Ungeziefer jeder Art sehr gut bewähren.

Zur Vertilgung von Wohnungs- und Speicherschädlingen, namentlich von Schaben und ähnlichem Ungeziefer eignen sich gepulverte saure Fluoride des Kaliums, so besonders doppelt-

fluorsaures Kalium, das Schwaben innerhalb 30—40 Minuten tötet, evtl. in Mischung mit anderen Stoffen. **(D. R. P. 326 325.)** S. a. Montanin [559] und [576], ferner die Warnung von **F. Riechen in Z. z. Unters. d. Nahr.- u. Gen.-M. 1922, 93.**

Nach **Hirzel (Polyt. Zentr.-Bl. 1873, 279)** ist wässerige schweflige Säure ein ganz vorzügliches Mittel, um Wanzen und deren Brut sowie viele andere schädliche und lästige Insekten zu vertilgen.

Außer Seifenlösung ist auch eine konzentrierte Lösung von Kochsalz in Wasser ein sicheres, völlig unschädliches Mittel zur Tötung der Wanzen; ferner wurde die Ausräucherung der befallenen Räume mit schwefliger Säure vorgeschlagen. **(Dingl. Journ. 139, 231.)**

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 424** wird eine Wanzentinktur durch Lösen von 10 g Campher in 300 g denaturiertem Spiritus erhalten; man fügt 10 g bestes frisches Insektenpulver hinzu, ebenso 10 g feinst gepulverten Pfeffer, schüttelt öfter durch und filtriert. Siehe den ausführlichen Artikel in **Seifens.-Ztg. 1908, 981.**

Über die Anwendung des offiziellen Feldthymians (Quendel) zur Wanzenvertilgung siehe **Industrieblätter 1873, Nr. 24.**

Nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1913, 76** setzt man dem Mauerkalk bei Auffrischung wanzenverseuchter Räume eine starke Koloquintenabkochung und eine 0,1proz. Sublimatlösung zu. Denselben Zusatz erfährt der Tapetenkleister. Nach einem anderen Verfahren kann man die Mauerfugen vorher mit 80proz. Essigsäure oder einer Mischung von 10 Tl. Essigsäure, 15 Tl. Äther und 10 Tl. Salmiakgeist auspinseln. Zum Verstäuben eignet sich eine Lösung von 500 Tl. einer Tinktur aus Koloquinten und Tabak 1 : 5, 50 Tl. verflüssigte Carbolsäure, 100 Tl. Naphthalin, gelöst in je 150 Tl. Schwefelkohlenstoff, Benzol und Terpentinöl.

Zur Vertilgung schädlicher Insekten verwendet man ein Gemenge von Ziegelmehl oder anderen anorganischen, nicht hygroskopischen Pulvern mit freier Borsäure, die ein heftig wirkendes Gift für Wohnungsschädlinge bildet. Nach einem anderen Verfahren streut man den Tieren ein Gemisch aus aufgeschlossener Stärke mit vegetativen oder Dauerzellen von Sproßpilzen, die im Organismus des Tieres zum Wachstum gelangen. **(D. R. P. 168 652 und 167 475.)**

Das Chlorpikrin eignet sich auch als hervorragendes Vertilgungsmittel von Bettwanzen, die bei Verstäubung von 4—10 g des Präparates pro Kubikmeter innerhalb einiger Stunden abgetötet werden. Für den Fall, als nicht alle Eier zerstört sein sollten, empfiehlt es sich, die Behandlung nach zwei Wochen zu wiederholen. **(G. Bertrand, Zentr.-Bl. 1920, II, 111.)**

665. Kleider- und Tierparasiten.

Die im Felde über Ungeziefervertilgung gemachten Erfahrungen stellte **J. Rambousek** in **Seifenfabr. 35, 965—967** zusammen.

Vgl. auch von den zahlreichen während des Krieges erschienenen Arbeiten über dieses Gebiet, z. B.: Entlausung mit Tetrakohlenstoffgas: **(Baerthlein und Seiffert, Münch. med. Wochenschr. 1918, 235.)** — Bekämpfung der Läuseplage: **(Riegel, Münch. med. Wochenschr. 63, 69.)** — Wirksame Mittel gegen Kleiderläuse: **(Sonderabdr. a. Wiener klin. Wochenschr. 1915, 28, Nr. 12.)** — Der Kampf gegen die Läuseplage: **(Pharm. Ztg. 60, 538.)** — Entlausungsmittel: **(Ber. d. pharm. Ges. 1917, 11)** u. v. a.

Nach dem Aushungerungsverfahren kann man Kleiderläuse nur durch 39tägige Lagerung der infizierten Kleidungsstücke vertilgen. **(A. Haase, Zentralbl. f. Bakt. I, 82, 461.)**

Ein wirksames Mittel gegen Blatt- und Kleiderläuse besteht nach **Militärärztl. Zeitschr. 1915, 270** aus mit Kienöl getränkter Kieselgur. Als geeignetes Substrat kann man evtl. auch Bolus benutzen, den man mit 10% Magnesia auflockert. Vgl. **F. Rabe, Apoth.-Ztg. 31, 68.**

Auch die schweflige Säure eignet sich nach Untersuchungen von **C. Schiemann** in der Stärke von 4% zur völligen Abtötung von Läusen in $1^1/_2$—2 Stunden auch dann, wenn die Kleider in vielfachen Lagen aufgestapelt sind. Es ist jedoch von Wichtigkeit, verflüssigtes Schwefeldioxyd zu nehmen, da dieses das durch Verbrennung erzeugte Gas an Wirksamkeit übertrifft, während es sich, auf Bakterien zur Einwirkung gebracht, gerade umgekehrt verhält. Die Räume, in denen die Vertilgung vorgenommen wird, sollen vorher geheizt werden. **(Zeitschr. f. Hygiene 1918, 389.)**

Ein besonders wirksames Desinfektions- und Entlausungsmittel ist Naphthalin in Dampfform. Es besitzt den Vorzug, auf jedes Desinfektionsgut anwendbar zu sein, ohne es zu schädigen. **(A. Baumgarten, Münch. med. Wochenschr. 1917, 434.)**

Kleiderläuse werden nach **D. med. Wochenschr.** leicht durch Naphthalin vertrieben, von dem bei Juckreiz etwa $^1/_2$ Teelöffel Pulver unter den Hemdkragen geschüttet werden soll.

Das Verfahren der Methaninsanierung zur Ungeziefervertilgung in Uniformen, Lederzeug usw. wird in besonderen Apparaten bei Luftleere oder unter gewöhnlichem Druck und bei 40—50° mit Methanintrichloräthylen bei einstündiger Einwirkungsdauer ausgeführt. Die Gebrauchsanweisung, auch zur Ausübung des Verfahrens zugleich mit der Formaldehyddesinfektion, ohne Luftleere, gibt **G. Mayer** in **Münch. med. Wochenschr. 63, 1852.**

Ein ausgezeichnetes Mittel gegen Kleiderläuse ist nach **D. med. Wochenschr. 1915, 347** schwarzer Pfeffer, den man in die Kleider und in die Wäsche streckt.

Vergleichende Versuche über die Einwirkung chemischer Mittel auf Kleiderläuse beschreibt **E. Haller in Gesundheitsamt 1920, 278.**

Nach **Chem. Rev. 1910, 168** unterscheidet man pulverige, flüssige und pastöse Schafwaschmittel. Eine derartige Emulsion wird z. B. erhalten aus $4^1/_2$ Tl. Schmierseife, $5^1/_2$ Tl. 40proz. Natronlauge, 60 Tl. Kreosotöl und 30 Tl. Harzöl. Richtig bereitet, soll die Emulsion in der 50fachen Wassermenge, gelöst nach zwölfstündigem Stehen, kein Öl abscheiden. Weitere Vorschriften zur Herstellung dieser Mittel (z. B. einer Paste aus 10 Tl. Arsenik, 15 Tl. Wasser, 30 Tl. Kreosotöl, 15 Tl. Harzöl, 20 Tl. Seife) finden sich im Original.

Über die Herstellung eines insektentötenden Mittels für Schäfereien aus einer Emulsion von 113 g Seife, 425—440 g Schwefel und 14—28 g eines gummiartigen Produktes (Derris) aus Leguminosearten siehe **F. P. 450 457.**

Es sei darauf hingewiesen, daß die Verwendung arsenhaltiger Schafwaschmittel große Gefahren mit sich bringt, da das Arsen aus der Wolle schwer entfernbar ist und während des Tragens der wollenen Kleidungsstücke später zu gesundheitlichen Schädigungen des Trägers führen kann. **(Pharm. Ztg. 56, Wiss. Mitt. 757.)**

Als bestes Mittel zur Bekämpfung der Pferdelaus bezeichnet **L. Mayr** das Ikaphthisol, das aus Magnesiumcarbonat, Talkum, Bolus, medizinischer Seife und Kresol als wirksamem Bestandteil besteht. **(Berl. Tierärztl Wochenschr. 32, 279.)**

Das Pediculinöl, ein Vertilgungsmittel für tierische Parasiten, besteht nach **Rufi, Seifens.-Ztg. 1912, 250,** aus Petroleum, Terpentinöl, Fenchel- und Campherspiritus.

Zur Vertilgung von Rattenflöhen kocht man nach **Pharm. Post 1911, 387** 3 Tl. Seife in 15 Tl. kochendem Wasser und füllt mit rohem Petroleum auf 100 Tl. auf. Vor dem Gebrauch zur Bodendesinfektion wird die Lösung mit Wasser im Verhältnis 1 : 20 verdünnt.

666. Körperparasiten.

A. Manaud empfiehlt in **Berl. klin. Wochenschr. 1911, 1191** zur Vertilgung von Flöhen eine Lösung von Naphthalin in Petroleum mit einem Zusatz von grüner Seife und Kresol.

Nach **K. Löffl** geht die Reihenfolge der läusetötenden Wirksamkeit vom Insektenpulver über Xylol, Benzol, Benzin, Äther, Schwefelkohlenstoff, Schwefel (der wohl durch die geringen ihm anhaftenden Schwefeldioxydmengen wirkt), Menthol, Naphthalin, ätherische Öle zum Eucalyptusöl und Kresol. Nach **S. Fränkel** ist Anisol neben dem Chlor, das am besten zur Tötung der Läuse in Unterkünften und Kleidern dient, das wirksamste Mittel, und auch Nicotin soll, selbst in sehr großer Verdünnung, im Gegensatz zu dem unwirksamen Texan und dem langsam wirkenden Naphthalin, gute Erfolge herbeiführen. Nach **K. Dieterich** ist hingegen das Anisol für den menschlichen Körper schädlich, und er empfiehlt als bestes Mittel zur Bekämpfung der Läuseplage Formaldehyd und Benzol als wirksames Prinzip der Helfenberger Russensalbe. **(Seifens.-Ztg. 42, 289,** bzw. **Wiener klin. Wochenschr. Nr. 12 u. 14,** bzw. **Pharm. Ztg. 60, 255 u. 314.)**

Von den riechenden Stoffen hat sich als Läusevertilgungsmittel nach **Gattefossé** am besten das Rosmarinöl bewährt. Ähnlich wirksam sind Lemongrasöl, Ceyloncitronenöl und Anisol, wenig wirksam ist Nelkenöl, besser wirken Thymian-, Lavendel-, Birken- und Spiköl. Nitrobenzol ist wirksam aber schädlich, Benzylacetat für den praktischen Gebrauch zu teuer. Chloroform und Äther betäuben nur, töten aber nicht, von den drei Abwehrmitteln Benzin, Toluol und Xylol tötet Benzin am schnellsten. **(D. Parfüm.-Ztg. 1917, 32.)**

Entlausungsmittel dürfen übrigens niemals Nitrobenzol enthalten, das ein starkes Blutgift darstellt. **(H. Kunz-Krause, Apoth.-Ztg. 34, 49.)**

Über die mit Riedels Läusetodtinktur erzielten guten Erfolge siehe **Chrzelitzer, Pharm. Ztg. 60, 587.**

In **Apoth.-Ztg. 30, 295** warnt **Prieß** vor dem die Haut stark reizenden Plagin, das aus 95% Wasserglas, 2% Anispulver, 1% Zucker und 2% Calciumcarbonat besteht.

Nach **Zentr.-Bl. f. d. ges. Therapie 1911, Nr. 1** werden Kopfläuse mittels einer Salbe vertilgt, die aus einer Lösung von 2 g Methylenblau in 20 ccm destilliertem Wasser, 30 g Lanolin und je 12 g Zinkoxyd, Vaselin und basischem Wismutnitrat besteht. Ein auf der Kopfhaut durch Kratzen entstandener Ausschlag wird zunächst mit einer Mischung von Petroleum und Olivenöl behandelt, dann läßt man die Kratzstellen verheilen, wäscht die Kopfhaut mit Wasser und grüner Seife und reibt schließlich mit einer Lösung von 0,5 g Sublimat in 1 l Essig ein.

Ein anderes Mittel gegen Haarparasiten setzt sich nach **Paschkis, Seifens.-Ztg. 1912, 270** zusammen aus 5 g Resorcin, 150 g 95proz. Weinsprit, 2 g Ricinusöl und 50 g Kölnischwasser; auch eine Lösung von 0,15 g Carbolsäure und 15 g Glycerin in 100 g Weinsprit soll gute Dienste tun.

Ein ähnliches Präparat besteht nach **Seifens.-Ztg. 1912, 478** aus 50 g Xylol und 50 g Äther-Weingeist; andere solche Mittel enthalten gleiche Mengen Quillajatinktur und Sabadillaessig oder Schwefelkalium, Lysol usw.

Zur Beseitigung von Hautparasiten der Tiere und Menschen wurde auch die wässerige Lösung von nichtbasischem Calciumformiat empfohlen. **(D. R. P. 321 184.)**

Ferner empfehlen **G. Wesenberg** das Lausofan, das Gemenge eines Pulvers und einer alkoholisch-wässerigen Lösung mit 20% Cyclohexanon- bzw. -hexanolgehalt und **F. Rabe** das ein-

fachere Kienöl als Ungeziefermittel. Das Kienöl soll als Salbe oder von Kieselgur aufgesaugt, auch den Juckreiz von Mückenstichen augenblicklich beheben. **(D. med. Wochenschr. 1915, Nr. 29,** bzw. **Apoth.-Ztg. 30, 398.)**

Läusetod bestand hauptsächlich aus Talkum, dem kresolartige Stoffe beigemischt waren, Iskapulver aus Naphthalin und Talkum. Der Ungezieferstift „Guter Kamerad" war eine paraffinartige Masse mit Anisol als wirksamem Prinzip. **(Aufrecht, Pharm. Ztg. 60, 748.)**

Ein bewährtes Mittel gegen Läuse setzt sich nach **A. Simon** zusammen aus 470 Tl. Infusorienerde, 70 Tl. Naphthalin, 50 Tl. Nelkenöl oder Eugenol, 20 Tl. Terpentinöl, je 30 Tl. Xylol, Eucalyptus- und Kadeöl und evtl. 300 Tl. Insektenpulver.

Zur Entfernung der Lausnissen, deren eigenartige Lage in der Richtung der Haare und deren Keratinüberzug ihre Beseitigung erschwert, eignet sich ein Gemisch von Ammoniak und Methylalkohol oder eine Mischung von Leinöl, gelbem Vaselin und Kerosin oder ein Streupulver aus Naphthalin, Schwefelblumen und Bolus.

Nach Angaben an derselben Stelle wurde gegen die Filzlaus mit Erfolg eine alkoholisch-wässerige Aufschwemmung von sublimiertem Schwefel verwendet. **(J. Dunning, Zentr.-Bl. 1920, II, 475.)**

667. Mottenmittel.

Nach **P. Galewski** erfüllen die meisten bekannten Mottenmittel, wie Pfeffer, Eucalyptusöl, Tabakblätter oder -absud, Mottenäther, Mottentod usw. ihren Zweck nicht, da sie weder die Motten noch die Brut abtöten. Ein gut wirkendes Mittel ist dagegen Juchtenöl (Juchtenlederabfälle), das aber oft erneuert werden muß, da es schnell unwirksam wird. Sichere Mittel gegen Motten sind Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Formaldehyd und p-Dichlorbenzol, das unter dem Namen Globol in den Handel gebracht wird. Schwefelkohlenstoff und Chloroform kommen wegen der gefährlichen Verwendungsweise nicht in Frage, dagegen wird das in fester Form unter dem Namen Autan in den Handel gebrachte Formaldehyd **[571 ff.]** angewandt. Die zu entmottenden Räume müssen dicht verschlossen sein, Fensterritzen usw. werden mit Papier verklebt, die Schränke und Schubladen, in denen sich zu entmottende Stücke befinden, dagegen geöffnet. Blanke Metallgegenstände, die der Dampf angreift, müssen tunlichst aus dem Raum entfernt werden.

Es sei hier hervorgehoben, daß es **Berthelot** gelungen ist, Motten in großer Zahl direkt im Naphthalin zu züchten, so daß sich dieses Mittel, das immer noch viel verwendet wird, keinesfalls als Mottenvertilgungsmittel eignet. Besser ist es, die im Handel erhältlichen Patschuliblätter, Mottenwurzel oder Mottenblüten in die zu schützenden Stoffe einzulegen. Das beste Mottenmittel bleibt aber immer (wenn man von seiner Feuergefährlichkeit absieht) der Schwefelkohlenstoff, den man in der Menge von 50 ccm für 1 cbm Luftraum in die gut verschließbaren Kleiderschränke eingießt.

Ein Zusatz von frischaufgeblühtem Hanf zum Polsterungsmaterial soll genügen, um die Motten abzuhalten. Der Hanf wird zu Anfang Juli gesammelt, im Schatten rasch getrocknet und so dem Seegras, Roßhaar usw. beigefügt, bzw. unter den Überzug des fertigen Polsters geschoben. Auch Polsterungen, in denen sich schon Motten eingenistet haben, können auf diese Weise bei Reparaturen gründlich davon befreit werden. Um die Anwendung des Hanfes zu jeder Jahreszeit möglich zu machen, bewahrt man den im Sommer gesammelten und sorgfältig getrockneten Vorrat am besten in mit Deckeln versehenen tannenen Fässern auf einem gegen Feuchtigkeit geschützten Speicher auf. **(Dingl. Journ. 207, 342.)**

Als Mittel gegen Mottenfraß schlug **Puscher** vor, die Roßhaare, die zur Polsterung verwendet werden, vorher mit Pikrinsäure gelb zu färben.

Zur Abwehr und Vertilgung der Motten imprägniert man die Kissen, Polster u. dgl. nacheinander zwecks Bildung von Hexamethylentetramin mit Formaldehydlösung und Ammoniaklösung. Der Formaldehyd wirkt zunächst auf die lebenden Motten, während die krystallinische Schicht von Hexamethylentetramin durch die fortschreitende Formaldehydabspaltung in demselben Sinne wirkt und überdies die Mottenbrut vernichtet. **(D. R. P. 272 822.)**

Zum Schutz von Wollstoffen gegen Mottenfraß imprägniert man sie mit den löslichen Salzen der Algensäure, behandelt die Stücke dann in einem Antimonsalzbade, läßt sie 30 Minuten liegen, um den Austausch der Imprägnierungsstoffe zu vervollständigen, und spült. **(D. R. P. 304 506.)**

Dadurch, daß man rohe Pelzfelle mit einer Alaunlösung behandelt, die einen Zusatz von Weinstein erhält, kann man das Pelzwerk jahrelang gegen Mottenfraß schützen. **(D. R. P. 324 274.)**

Nach Angaben von **E. Meckbach** in **Text.-Forsch. 2, 59** ist es gelungen, chemische Mottenvertilgungsmittel ähnlich wie Farbstoffe auf Wolle zu färben, mit ihr zu verbinden und den Stoffen dadurch dauernde Mottenechtheit zu verleihen. Mit diesem Eulan (Martiusgelb- oder ein Dinitronaphtholpräparat), wird die Wolle in kalter angesäuerter Lösung durchtränkt, worauf man die Stücke wie üblich spült. Vorhänge und Teppiche werden zweckmäßig beiderseitig bis zur völligen Durchnässung mit der Lösung des Eulans überbraust und nach zweistündiger Lagerung im aufgerollten Zustande gespült. Das feste Präparat Eulan F, ein weißes, geruchloses, in Wasser schwerlösliches Pulver, ist als Einstreumittel ohne Wirkung. — Vgl. **E. Meckbach, Textilber. 1921, 850 u. 873.** S. a. die Berichte in der Versamml. d. Ver. d. Chem., Hamburg 1922.

Die mit Eulan imprägnierten Wollstoffe übertragen den Mottenschutz zum Teil auch auf mit ihnen zusammen aufbewahrte unbehandelte Stoffe. **(P. Krais, Textilforsch. 1921, 199.)**

In **F. P. 452 478** ist ein Verfahren der Konservierung von kalt gelagerten Pelzen mit ultraviolettem Licht beschrieben.

Neben diesen vorbeugend wirkenden Mitteln werden auch Präparate verwandt, die außerdem auch noch vorhandene Insekten und ihre Brut töten sollen.

Die früher vielfach verwandte sog. chinesische Mottentinktur bestand aus einer Lösung von Campher und den Schalenbestandteilen des roten Pfeffers in Alkohol. In derselben Zeitschrift, **Jahrg. 168, S. 319,** wird empfohlen, trockenes Eisenvitriolpulver auf die Pelze zu streuen. **(Dingl. Journ. 165, 240.)**

Nach einem Referat in **Pharm. Zentrh. 1912, 974** bewahrt man Pelz- und Wollwaren am besten in mit Papier eingeschlagenen Kästen auf und stäubt die Kleidungsstücke mit gepulvertem Thymol ein. Das beste Mottenvertilgungsmittel ist stets häufiges Klopfen, Lüften und Sonnen der bedrohten Gegenstände.

Speziell für Kürschner empfiehlt es sich, eine die Motten abhaltende Flüssigkeit zu verwenden, die man nach **Techn. Rundsch. 1908, 166** durch Lösen von 20 g reiner Carbolsäure, 10 g Nelkenöl, der gleichen Menge Citronenöl und Nitrobenzol und 2,5 g Anilin in 1,5 l reinem Alkohol erhält.

Ein außerordentlich wirksames Mottenvertilgungsmittel ist nach **D. R. P. 258 405** das feste, jedoch bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige p-Dichlorbenzol. Es wird in Pulver- oder Stückform oder in alkoholischer Lösung angewendet und in die Schränke gestreut bzw. auf die Pelze versprüht (Globol). Kleidungsstücke usw., die in gutschließenden Schränken oder Behältern unter Beigabe einer genügenden Menge Globol aufbewahrt werden, sollen vor Motten durchaus sicher sein, da sich kein Lebewesen in dieser Atmosphäre halten kann. **(P. Galewsky, Zeitschr. f. d. ges. Textilind. 17, 653.)** Nach dem Zusatzpatent eignen sich auch andere chlorierte Benzole oder Toluole, die entsprechend der Größe ihrer Flüchtigkeit Verwendung finden. So werden z. B. bewohnte Räume am besten mit dem fast geruchlosen Tetrachlorbenzol von schädlichen Insekten befreit, während man in geschlossene Schränke das leichter flüchtige Mono- oder p-Dichlorbenzol einlegt. **(D. R. P. 288 118.)**

Über die Wirksamkeit des flüssigen Globols (Monochlorbenzols) auch im Gemenge mit Wasser und die Anwendung des Dichlorbenzols in geschlossenen Räumen bei einer 23° übersteigenden Temperatur berichten **A. B. Duckert** bzw. **J. F. Hoffmann** in **Wochenschr. f. Brauer. 33, 64 u. 69.**

668. Stechmücken und Fliegen.

Zur Winterbekämpfung von Culex annulatus und pipiens und der Imagines dieser und anderer Stechmückenarten wendete **E. Teichmann** mit Erfolg Blausäure an. **(Münch. med. Wochenschr. 1917, 1041.)** Vgl. **Gesundheitsing. 1918, 199 u. 200** und **Zeitschr. f. Entomolog. 5, 118.**

Nach **Pharm. Ztg. Berlin (Seifens.-Ztg. 1911, 847)** erhält man Räucherkerzen zur Vertilgung von Schnaken durch Vermischen von Tragentschleim mit einem eingetrockneten Gemenge von 240 g Insektenpulver, 25 g Salpeter und 300 ccm Wasser. Die geformten Kerzchen werden bei gelinder Wärme getrocknet.

Nach **E. Richter, Apoth.-Ztg. (Seifens.-Ztg. 1911, 542)** wird ein etwa 25 cbm großer Raum von Schnaken befreit, wenn man nach guter Abdichtung der Fenster und Türen eine Lösung von $1/2$ kg Permanganat in $1/2$ l Wasser und $1/2$ l Formaldehydlösung zusammengießt. Nach 12 Stunden entfernt man den Formaldehydgeruch durch Lüften und Verdampfen von Salmiakgeist.

Zur Vertilgung von Larven und Puppen der Stechmücke und anderer Wasserinsekten verwendet man ein Präparat, das man durch Lösung oder Emulsion von Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Xylol, aber auch Trichloräthylen) mit Seifen oder Türkischrotölen erhält. Dieses Präparat gibt an das Wasser keine Giftstoffe ab und bildet eine durch Wasserpflanzen nicht zerreißbare Schutzschicht auf der Wasseroberfläche. Es hat sich gezeigt, daß eine Lösung von Xylol in Türkischrotöl noch bei einer Verdünnung von 1 : 20 000 in kürzester Zeit die im Wasser befindliche Stechmückebrut vernichtet. **(D. R. P. 278 983.)**

Nach **D. R. P. 299 937** kocht man Petroleum mit einem Gemisch von Gelatine, Seifenpulver, Kastanienmehl und Kolophonium und verwendet diese homogene Mischung in der Menge von 1 ccm auf 500 ccm Wasser. Das Mittel soll sich gegenüber reinem Petroleum, namentlich dadurch auszeichnen, daß es monatelang seine abtötende Wirkung behält. Es eignet sich überdies auch in ausgezeichneter Weise zum Abtöten von Fliegen.

Das Euresol [510] dient besonders in Form des Haarwassers zur Vertreibung der Stechmücken und zur Beseitigung des Juckreizes, den ihr Stich verursacht. **(Klein, D. med. Wochenschr. 1922, 824.)**

Über das Fischen und Fröschen nichts schadende „Schnakensaprol", das ein wesentlich besseres Schnakenvertilgungsmittel sein soll als Petroleum, siehe **Pharm. Zentrh. 1911, 608.**

Zur Verscheuchung von Fliegen sollen sich in amerikanischen Warenlagern in den Räumen aufgehängte, mit Kresollösung getränkte Kattunstreifen bewährt haben. **(Dingl. Journ. 211, 328.)**

Nach „**Drogenhändler**" (**Seifens.-Ztg. 1911, 630**) erhält man ein Mittel gegen Stallfliegen, wenn man je 100 g Thymian, Schwalbenwurzel und persisches Insektenpulver mit einer Gallerte von 90 g Salpeter, 10 g chlorsaurem Kali, 20 g Tragant und Wasser zu einem Brei knetet, aus diesem Räucherkerzchen formt und diese in den infizierten Ställen anzündet. Die Fliegeneier werden jedoch durch dieses Verfahren nicht geschädigt.

Nach einem Referat in **Pharm. Zentrh. 1910, 654** empfiehlt es sich, zur Vernichtung der Stubenfliege für gründliche Entfernung des Insektenmistes in fünftägigen Zwischenräumen zu sorgen, da ein Zeitraum von 10 Tagen nötig ist, um aus diesen Brutstätten eine neue Generation entstehen zu lassen.

Nach **Pharm. Ztg. 1910, 609** kann die Stubenfliege, ähnlich wie man die Mäuse mit dem Mäusetyphusbacillus vernichtet, durch Kulturen des Fliegenschimmels (Empusa muscae) vertilgt werden.

Ein Streupulver gegen Fliegen erhält man nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 502** durch Trocknen und Pulvern einer mit 4 Tl. verdünntem Alkohol angefeuchteten Mischung von 5 Tl. gepulvertem Pfeffer, ebensoviel Quassiaholzpulver und 10 Tl. Zucker; das trocken aufzubewahrende Pulver wird zum Gebrauch auf einen Teller gestreut.

Nach einer Notiz in **D. Mal.-Ztg. (Mappe) 31, 20** soll grünes Licht sämtliche in einem Wohnraum befindliche Fliegen in kurzer Zeit töten, und ebenso soll sich dieses Mittel auch bei Vertilgung von Bücherwürmern bewähren, so daß man es nur nötig hat, die Fenster des Wohnraumes oder Bücherschrankes mit grünen Scheiben zu versehen oder mit einem durchsichtigen grünen Lackanstrich zu überziehen.

Als Insektentötungsmittel, namentlich für im Erdboden befindliche Insekten, aber auch für Reblaus und Stubenfliegen, eignet sich das Terpineol (Fenchon oder ähnliche Körper der Terpenreihe) allein oder in Mischung, da seine Dämpfe Fliegen und andere Insekten in geschlossenem Raum schon nach wenigen Minuten töten. Terpineol ist billig, in großen Verdünnungen noch stark wirksam, riecht angenehm und ist für Menschen und Tiere unschädlich. (**D. R. P. Anm. P. 30 449, Kl. 45 l.**)

Zur Zubereitung des Fliegenpilzes als Fliegen- und Kakerlackenvertilgungsmittel legt man die Stücke auf einem Stück Blech etwa 2—3 Minuten in offenes Feuer, bis durch Bewegung des Stieles festgestellt wird, daß genügend Saft ausgetreten ist, bringt den Pilz dann auf einen Teller, bricht den Stiel ab und bestreut die Lamellen mit Streuzucker, der sich in der giftigen Flüssigkeit löst. Durch temporären geringen Wasserzusatz kann man die Giftwirkung der Masse um einige Tage verlängern. (**E. Wilbrand, Münch. med. Wochenschr. 1917, 1610.**)

In den Mengenverhältnissen 1 : 320; 1 : 160; 1 : 80 eignen sich Kalkhydrat, bzw. Borax, bzw. Kaliendlaugenkalk zur Abtötung von 75% der im Kot, Mist und anderen organischen Abfallstoffen lebenden Fliegenlarven der gemeinen Stechfliege innerhalb 8 Tagen. (**J. Wilhelmi, Zentr.-Bl. 1920, II, 127.**)

Gute Erfolge im Kampf gegen Fliegen wurden mit schwarzem Arsenik (Cobolt), den man in geringen Mengen dem Wasser der Fliegenfangschalen zusetzt, erzielt, namentlich wenn man Ricinusöl beigibt, das für je 30 g 2 Tropfen Crotonöl zugesetzt erhält. Gegen die Larven bewährten sich vor allem Alkalien oder Säuren und Natriumkresylat. (**G. Boye** und **R. Gujot, Zentr.-Bl. 1919, III, 450.**)

669. Fliegenleim, Fliegenpapier.

Über die Anforderungen, die an Fliegenleim und Bandfliegenfänger zu stellen sind, sowie über die Herstellung der Präparate siehe **Andés, Seife 6, 13.** — S. a. Raupenleim **[661]**.

Vorschriften zur Erzeugung von Fliegenleim bringt Burger in **Seifens.-Ztg. 1922, 161.**

Ein guter Fliegenleim zum Bestreichen von Hölzern und Ruten wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 2 Tl. Kolophonium, 1 Tl. venet. Terpentin und 1 Tl. Rüböl. (**Polyt. Notizbl. 1852, Nr. 22.**)

In **Seifens.-Ztg. 1912, 697, 721** u. **745** berichtet **H. Mayer** über die fabrikatorische Herstellung der Fang-, besonders der Fliegenleime und gibt wertvolle Hinweise über die Erzeugung dieser Produkte auf möglichst billigem Wege im Kleinbetrieb. Die verlangten Eigenschaften eines guten Fliegenleimes bedingen auch die Art und Weise seiner Herstellung. Der Leim darf an der Luft wenigstens 2—3 Wochen nicht eintrocknen, darf in der Wärme nicht fließen und in der Kälte nicht erstarren, er muß auch in dünnem Auftrag ein großes Klebevermögen besitzen und auf dem Lager mindestens 2 Jahre haltbar sein. Selbstverständlich darf er keine Stoffe enthalten, die das zu fangende Tier abschrecken. Die Grundmasse aller dieser Produkte ist das billige Kolophonium, das man zumeist mit Ricinusöl und Glycerin (für Fliegenleime) oder statt des letzteren mit Standöl (für Mäuse- und Rattenleime) verschmilzt. In der Abhandlung werden außerdem genaue Angaben über die Art der Verpackung dieser Produkte und über die Präparierung der Flächen mit den klebenden Stoffen nach evtl. Vorbehandlung z. B. des Papiers mit einer 10proz. alkalischen Caseinlösung zur Verhütung des Durchschlagens der Masse gemacht.

Im allgemeinen hängt die Dauer der Klebefähigkeit eines Fliegenleimes von der Menge Glycerin, Mineralöl oder Harzöl ab, die man der Masse zusetzt, ebenso wie ihre dicke, zähe Konsistenz durch ihren Gehalt an Harz und Harzprodukten bedingt ist. Zur Erhöhung der Zähigkeit der aufgetragenen Klebschicht setzt man den Fliegenleim jedoch nicht mit reinem Mineralöl, sondern mit einem Gemenge von Paraffinöl, Harzöl, dickem Terpentin, Baumöl usw. an. An

Stelle des Paraffinöles, das häufig zu Ausscheidungen neigt, wird nach **Techn. Rundsch. 1911, 783** besser russisches oder amerikanisches Spindelöl verwendet.

Zur Konservierung des Fliegenleimes kann man nach **Techn. Rundsch. 1909, 794** geringere Mengen 40proz. Formaldehyd verwenden oder größere Mengen Harz zusetzen, während zur Verhinderung des Eintrocknens ein geringer Zusatz von Harzöl, Mineralöl und Glycerin empfohlen wird.

Nach **Seifens.-Ztg. 1911, 510** wird ein amerikanischer Fliegenleim hergestellt aus 54 Tl. Kolophonium Marke F oder G, 30 Tl. dickem Harzöl, 5 Tl. Spindelöl und 6 Tl. flüssigem Storax, oder aus 55 Tl. Kolophonium, 15 Tl. Baumöl, 15 Tl. dickem Harzöl, 10 Tl. Spindelöl, 5 Tl. Glycerin, oder aus 60 Tl. dickem Terpentin, 18 Tl. dickem Harzöl, 12 Tl. gebleichtem Leinöl, 10 Tl. Honig. Für die zweijährige Klebfähigkeit dieser Fliegenleime „Tanglefoot" wird garantiert, da die Art der Verpackung der Bogen den Luftzutritt zu den mit dem Leim imprägnierten Blättern nicht gestattet. Das Durchschlagen des Mineralöles durch das Papier wird verhindert, wenn man die Saugfähigkeit der Papierfaser durch vorheriges Bestreichen mit einer Leim- oder Caseinlösung aufhebt.

Ein nicht trocknender Fliegenleim wird nach **Seifens.-Ztg. 1912, 640** erhalten durch Verkochen von 45 Tl. dunklem amerikanischem Harz, 15 Tl. Galipot, 20 Tl. dickem Harzöl, 5 Tl. Leinöl, 12 Tl. Stärkesirup mit einem Zusatz von Käseabfall. Wenn die Masse gleichmäßig fließt, läßt man auf 50° erkalten und rührt 2 Tl. einer Benzinkautschuklösung und 1 Tl. flüssigen Storax zu.

Zur Herstellung der sog. Fliegenteller, die unter dem Namen „Mucki" in den Handel kommen, imprägniert man stark saugfähige Pappscheiben nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 830** mit einem eingekochten Extrakt von 40 Tl. Quassiaholz in der doppelten Wassermenge, den man mit 8 Tl. Spiritus, 1 Tl. Brechweinstein, 14 Tl. Zucker und 2 Tl. Pfefferöl vermischt. Vgl. die alten Quassiavorschriften in **Industrieblätter 1873, 322** u. **349.**

Ein nicht giftiges Fliegenpapier wird durch Bestreichen des Papiers mit einer Mischung von schwarzem Pfefferpulver und Zuckerlösung erhalten. (Ref. in **Seifens.-Ztg. 1912, 1342.**)

670. Vorbeugung gegen Mückenstiche. Bremsenschutzfett.

Man teilt die Mückenschutzmittel in zwei Gruppen ein, und zwar in Produkte, welche die Mücken fernhalten, und in solche, die die Wirkungen des Stiches mildern sollen. Alle Mittel der ersten Gruppe enthalten, da andere Stoffe meistens die Haut zu leicht reizen, Nelkenöl als wesentlichen Bestandteil, wenn auch dieses von manchen Menschen nicht vertragen wird und Kopfschmerzen verursacht. Zum mindesten ebenso wirksam sind die Extrakte des echten persischen Insektenpulvers **[650]**. In **Seifens.-Ztg. 1913, 317** u. **342** publiziert **H. Mayer** zahlreiche Vorschriften zur Herstellung von Mückenschutzcreme, -salbe, -puder, -essenz und zur Herstellung von Mückenstiften. Ein Mückenpuder wird z. B. gewonnen durch inniges Mischen von 40 Tl. Talkum, 30 Tl. Kartoffelstärke, 20 Tl. kohlensaurer Magnesia, 4 Tl. Zinkweiß und 5 Tl. persischem Insektenpulver. Die feinst gemahlene Masse wird mit einem Gemenge von 5 g Nelkenöl und je 0,1 g Baldrian- und Pfefferminzöl bestäubt und schließlich durch ein Pudersieb gesiebt.

Eine sehr wirksame Tinktur aus unverfälschtem Insektenpulver, die sich besonders in verdünntem Zustande für Gesichtswaschungen als Vorbeugemittel gegen Schnakenstiche eignet, erhält man durch etwa achttägiges Digerieren von 1 Tl. Insektenpulver mit 2 Tl. Wasser und 2 Tl. starkem Alkohol. Nach 8 Tagen filtriert man und bewahrt die Flüssigkeit in verschlossenen Flaschen auf. (**Seifens. Ztg. 1912, 502**).

Nach **D. R. P. 255 554** verreibt man als Abwehrmittel gegen Stechmücken ein Gemenge verschiedener ätherischer Öle, die im Patent aufgezählt sind, in die Haut und soll so eine mindestens 6 Stunden währende Schutzwirkung erzielen. Das Mittel läßt sich auch zur Herstellung von Räucherkerzen oder ähnlichen Präparaten verwenden.

Nach **Drogenhändler 1911, 355** setzt sich ein Mückenwasser, das zur Abhaltung der Mücken ebenso wie zur Verhütung der unangenehmen Nachwirkungen von Mückenstichen dient, zusammen aus 300 g 90proz. Spiritus, 100 g Wasser, 70 g essigsaurer Tonerde, 10 g Borsäure, 4 g Nelkenöl, 10 g ätherischem Lorbeeröl und 3 g Haiko Maila.

Nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 666** stellt man eine Mückencreme, die unter dem Namen „Mouchin" im Handel ist, her durch Verschmelzen von je 10 Tl. Lavendel-, Rosmarin- und Nelkenöl mit 90 Tl. Paraffinsalbe, 1 Tl. Carbolsäure und 5 Tl. starkem Salmiakgeist, während das Produkt „Gelsin" aus 80 Tl. gewöhnlichem Opodeldok, 10 Tl. starkem Salmiakgeist, 5 Tl. Eucalyptusöl und 10 Tl. Lavendelöl besteht.

Zur Herstellung einer Mückenschutzcreme mischt man längere Zeit auf 55—60° erwärmtes Lanolin unter weiterer Wärmezufuhr mit 25—30proz. Pottaschelösung und setzt der Emulsion bis zu 10% zimmerwarmes Petroleum zu. Der Geruch des letzteren und seine hautreizende Wirkung sollen so aufgehoben werden. (**D. R. P. 241 565.**)

Nach **Eichhoff,** Kosmetik für Ärzte, Leipzig und Wien 1902, 173, beseitigt man die sog. Quaddeln, das sind die entzündeten Hautstellen, die als Folge von Mückenstichen entstehen, zweckmäßig durch öfteres Waschen mit einer überfetteten Mentholseife und Betupfen der Stellen mit einer Lösung von 0,1 Tl. Carbolsäure, 0,2 Tl. Menthol, 3 Tl. Ammoniak und 7 Tl. Spiritus.

Nach einer Notiz in **Dingl. Journ. 126, 80** soll der Saft der Beeren von Caprifolium-(Jelängerjelieber-)arten sich als schmerzstillendes, heilend wirkendes Mittel bei Bienenstichen bewähren.

Ein vorzügliches Mittel gegen Moskitostiche soll nach **Seifens.-Ztg. 1902, 1206** Naphthalin sein.

Nach **Chem.-pharm. Zentr.-Bl. 1854, 576** eignet sich eine mäßig verdünnte Mischung von 4 Tl. Bromwasserstoffsäure und 1 Tl. Schwefelsäure, der man die verdünnte Lösung von bromsaurem Kali zusetzt (mit demselben Erfolg kann man auch Bromwasser verwenden) zur Abwendung der Folgen von Insektenstichen.

Als schmerzstillendes Mittel beim Stiche von Stechmücken hat sich vor allem 70proz. Alkohol bewährt, zur Larvenbekämpfung am besten das Ausbreiten einer dünnen Ölschicht auf den die Larven der Mücken beherbergenden Pfützen. **(F. Eckstein, Zeitschr. f. allg. Entomolog. 6, 338.)**

Das als Schutzmittel für das Vieh gegen Stechfliegen dienende Equirin, ein Ersatzmittel für das unangenehm riechende Franzosenöl, ist eine konzentrierte Abkochung von Absinth und wahrscheinlich auch anderer bitterer Kräuter. **(J. Kochs, Apoth.-Ztg. 1907, 106.)**

Zur Herstellung von Bremsenschutzfett für Haustiere wird das an und für sich indifferente Vaselin mit Stoffen verschmolzen, die geeignet sind, die Insekten abzuhalten. Man erhält beispielsweise ein dunkles Bremsenschutzfett durch Verschmelzen von 16 kg Paraffin, 10 kg amerikanischem Harz G, 1 kg fettsaurer Tonerde, 1 kg Nitronaphthalin, 50 kg Mineralblauöl, 20 kg Knochenteer und 2 kg Birkenteer. Weitere Vorschriften in **Seifens.-Ztg. 1911, 905.**

Nach **D. R. P. 249 469** erhält man ein wirksames Bremsenmittel durch Vermischen von 1 kg nicht zu flüchtigem, raffiniertem Mineralöl mit 3 g p-Toluolsulfochlorid, das man in wenig Öl warm löst. Man kann diese Substanz auch in trockenen Pulvern (Kohle, Kieselgur, Sand) verteilt oder in anderen Lösungsmitteln gelöst zum Schutze der Menschen und Haustiere sowie zur Vertilgung von Würmern, Schnecken, Käfern usw. verwenden.

Andere Mittel gegen Bremsen finden sich in einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1912, 502.**

REGISTER.

Die Zahlen geben die Kapitelnummern an. Legierungen sind nach dem Anfangsbuchstaben des vorwiegenden Metalles angeordnet.

A

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

C s. a. K

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

D

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

G

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

H

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

I

J

K

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

P

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Q

R

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

T

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

U

V

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

X

Y

Z

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.